

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

13.12.2004

REC'D 13 JAN 2005

WIPO

PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2003年11月28日

出 願 番 号
Application Number: 特願2003-399650
[ST. 10/C]: [JP2003-399650]

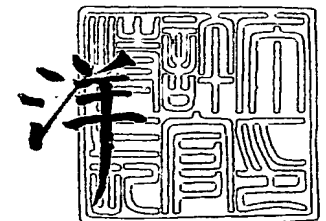
出 願 人
Applicant(s): 北興化学工業株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年10月15日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



BEST AVAILABLE COPY

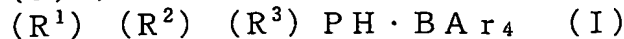
出証番号 出証特2004-3093287

【書類名】 特許願
【整理番号】 P03697-010
【提出日】 平成15年11月28日
【あて先】 特許庁長官 殿
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県厚木市戸田 2 3 8 5 番地 北興化学厚木寮
 【氏名】 正岡 伸
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県厚木市戸田 1 0 9 6 番地 コーポ中富 2 0 1
 【氏名】 岩▲崎▼ 秀行
【特許出願人】
 【識別番号】 000242002
 【氏名又は名称】 北興化学工業株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100081994
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 鈴木 俊一郎
【選任した代理人】
 【識別番号】 100103218
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 牧村 浩次
【選任した代理人】
 【識別番号】 100107043
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 高畑 ちより
【選任した代理人】
 【識別番号】 100110917
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 鈴木 亨
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 014535
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 9815957

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

一般式 (I) ;



[式中、 R^1 は炭素数 3～20 の第 2 級アルキル基、炭素数 4～20 の第 3 級アルキル基または炭素数 3～20 のシクロアルキル基のいずれかを示し、

R^2 は水素原子、炭素数 1～20 の第 1 級アルキル基、炭素数 3～20 の第 2 級アルキル基、炭素数 4～20 の第 3 級アルキル基、炭素数 3～20 のシクロアルキル基、炭素数 7～20 のアラルキル基、または炭素数 3～20 のアリル基のいずれかを示し、

R^3 は水素原子、炭素数 1～20 の第 1 級アルキル基、炭素数 3～20 の第 2 級アルキル基、炭素数 4～20 の第 3 級アルキル基、炭素数 3～20 のシクロアルキル基、炭素数 6～30 のアリール基、炭素数 7～20 のアラルキル基、炭素数 2～20 のアルケニル基、炭素数 2～20 のアルキニル基または炭素数 3～20 のアリル基のいずれかを示し、

R^1 、 R^2 および R^3 は、それぞれ同一でも異なってもよく、

Ar は炭素数 6～20 のアリール基を示す。

ただし R^1 、 R^2 および R^3 がすべて同時に *tert*-ブチル基、かつ Ar がフェニル基であることはなく、

R^1 、 R^2 および R^3 がすべて同時にシクロヘキシル基、かつ Ar がフェニル基であることはない。]

で表される新規なホスホニウムボレート化合物。

【請求項 2】

ジ-*tert*-ブチルメチルホスホニウムテトラフェニルボレートであることを特徴とする請求項 1 に記載のホスホニウムボレート化合物。

【請求項 3】

トリ-*tert*-ブチルホスホニウムテトラパラトリルボレートであることを特徴とする請求項 1 に記載のホスホニウムボレート化合物。

【請求項 4】

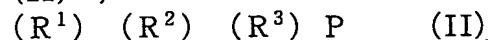
トリシクロヘキシルホスホニウムテトラパラトリルボレートであることを特徴とする請求項 1 に記載のホスホニウムボレート化合物。

【請求項 5】

トリイソプロピルホスホニウムテトラフェニルボレートであることを特徴とする請求項 1 に記載のホスホニウムボレート化合物。

【請求項 6】

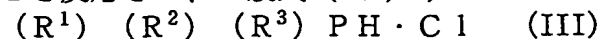
一般式 (II) ;



[式中、 R^1 は炭素数 3～20 の第 2 級アルキル基、炭素数 4～20 の第 3 級アルキル基または炭素数 3～20 のシクロアルキル基のいずれかを示し、

R^2 は水素原子、炭素数 1～20 の第 1 級アルキル基、炭素数 3～20 の第 2 級アルキル基、炭素数 4～20 の第 3 級アルキル基、炭素数 3～20 のシクロアルキル基、炭素数 7～20 のアラルキル基、または炭素数 3～20 のアリル基のいずれかを示し、

R^3 は水素原子、炭素数 1～20 の第 1 級アルキル基、炭素数 3～20 の第 2 級アルキル基、炭素数 4～20 の第 3 級アルキル基、炭素数 3～20 のシクロアルキル基、炭素数 6～30 のアリール基、炭素数 7～20 のアラルキル基、炭素数 2～20 のアルケニル基、炭素数 2～20 のアルキニル基または炭素数 3～20 のアリル基のいずれかを示し、 R^1 、 R^2 および R^3 は、それぞれ同一でも異なってもよい。] で表されるホスフィンと、 HCl とを反応させ、一般式 (III) ;

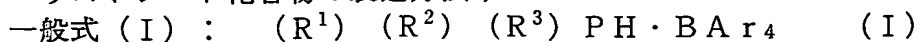


[式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、一般式 (II) と同一である。] で表されるホスフィン塩酸塩とし、

次いで、このホスフィン塩酸塩を、一般式 (IV) ;

M · BAr₄ (IV)

[式中、Mはリチウム、ナトリウム、カリウム、あるいはマグネシウムハライド、カルシウムハライドを示し、Arは炭素数6～20のアリール基を示す。]で表されるテトラアリールボレート化合物と反応させることを特徴とする、一般式(I)で表される新規なホスホニウムボレート化合物の製造方法；



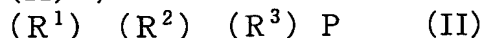
[式中、R¹、R²およびR³は、一般式(II)と同一であり、Arは一般式(IV)と同一である。

ただしR¹、R²およびR³がすべて同時にtert-ブチル基、かつArがフェニル基であることはなく、

R¹、R²およびR³がすべて同時にシクロヘキシル基、かつArがフェニル基であることはなく。]

【請求項7】

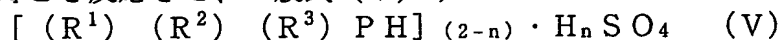
一般式(II)；



[式中、R¹は炭素数3～20の第2級アルキル基、炭素数4～20の第3級アルキル基または炭素数3～20のシクロアルキル基のいずれかを示し、

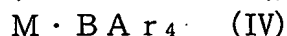
R²は水素原子、炭素数1～20の第1級アルキル基、炭素数3～20の第2級アルキル基、炭素数4～20の第3級アルキル基、炭素数3～20のシクロアルキル基、炭素数7～20のアラルキル基、または炭素数3～20のアリル基のいずれかを示し、

R³は水素原子、炭素数1～20の第1級アルキル基、炭素数3～20の第2級アルキル基、炭素数4～20の第3級アルキル基、炭素数3～20のシクロアルキル基、炭素数6～30のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基、炭素数2～20のアルケニル基、炭素数2～20のアルキニル基または炭素数3～20のアリル基のいずれかを示し、R¹、R²およびR³は、それぞれ同一でも異なってもよい。]で表されるホスフィンと、H₂SO₄とを反応させ、一般式(V)；



[式中、R¹、R²およびR³は、一般式(II)と同一であり、nは0または1の整数を示す。]で表されるホスフィン硫酸塩とし、

次いで、このホスフィン硫酸塩を、一般式(IV)；



[式中、Mはリチウム、ナトリウム、カリウム、あるいはマグネシウムハライド、カルシウムハライドを示す。Arは炭素数6～20のアリール基を示す。]で表されるテトラアリールボレート化合物と反応させることを特徴とする、一般式(I)で表される新規なホスホニウムボレート化合物の製造方法；



[式中、R¹、R²およびR³は、一般式(II)と同一であり、Arは一般式(IV)と同一である。

ただしR¹、R²およびR³がすべて同時にtert-ブチル基、かつArがフェニル基であることはなく、

R¹、R²およびR³がすべて同時にシクロヘキシル基、かつArがフェニル基であることはなく。]

【請求項8】

ホスフィン化合物を配位子とする遷移金属錯体が触媒効果を発揮する炭素-炭素結合形成反応、炭素-窒素結合形成反応および炭素-酸素結合形成反応において、

ホスフィン化合物を配位子とする遷移金属錯体を使用する代わりに、

請求項1～5のいずれかに記載のホスホニウムボレート化合物を、遷移金属、遷移金属の塩、遷移金属の酸化物または遷移金属の錯体とともに使用することを特徴とするホスホニウムボレート化合物の使用法。

【請求項9】

前記遷移金属が、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、ルテニウム、ロジウム、パラジウムまたは白金であることを特徴とする請求項 8 に記載のホスホニウムボレート化合物の使用方法。

【請求項 10】

前記遷移金属の塩が、請求項 9 に記載の遷移金属の弗化物、塩化物、臭化物、沃化物、硫酸塩、硝酸塩、亜硝酸塩、炭酸塩、硼酸塩、アンモニウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、酢酸塩、トリフルオロ酢酸塩、アセチルアセトン塩、ヒドリド塩、硫化物またはシアン化物であることを特徴とする請求項 8 に記載のホスホニウムボレート化合物の使用方法。

【請求項 11】

前記遷移金属の酸化物が、請求項 9 に記載の遷移金属の酸化物であることを特徴とする請求項 8 に記載のホスホニウムボレート化合物の使用方法。

【請求項 12】

前記遷移金属の錯体が、請求項 9 に記載の遷移金属のベンゾニトリル錯体、アセトニトリル錯体、トリフェニルホスフィン錯体、エチレン錯体、アリル錯体、プタジエン錯体、シクロペンタジエン錯体、シクロオクタジエン錯体、シクロオクタテトラエン錯体、カルボニル錯体、ジベンジリデンアセトン錯体、アミン錯体、エチレンジアミン錯体、ピリジン錯体またはジシロキサン錯体であることを特徴とする請求項 8 に記載のホスホニウムボレート化合物の使用方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】新規なホスホニウムボレート化合物

【技術分野】

【0001】

本発明は、新規なホスホニウムボレート化合物、その製造方法、および該化合物の用途に関する。

【背景技術】

【0002】

アルキル基を有するホスフィン化合物を配位子とする遷移金属錯体は、鈴木-宮浦反応などの炭素-炭素結合形成反応、Buchwald-Hartwigアミノ化などの炭素-窒素結合形成反応およびエーテル合成などの炭素-酸素結合形成反応における触媒として極めて重要な化合物である（非特許文献1参照）。例えば、ビス（トリ-tert-ブチルホスフィン）パラジウム（0）などが使用されている。

【0003】

しかしながら、アルキル基を有するホスフィン化合物を配位子とする遷移金属錯体の多くは、非常に高価で、工業的に入手が困難であるという問題がある。また、アルキル基を有するホスフィン化合物を配位子とする遷移金属錯体の合成は、原料であるアルキル基を有するホスフィン化合物の多くが空気中で極めて酸化を受け易く発火性を有するため困難であるという問題がある。

【0004】

そこで、単離したアルキル基を有するホスフィン化合物を配位子とする遷移金属錯体を使用する代わりに、反応系中でアルキル基を有するホスフィン化合物を遷移金属、その塩、その酸化物またはその錯体とともに使用する方法が採用されている（非特許文献1、2参照）。例えば、反応系中でジ-tert-ブチルメチルホスフィン、トリ-tert-ブチルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィンなどを、酢酸パラジウム（II）、トリス（ジベンジリデンアセトン）ジパラジウム（0）などとともに使用する方法がある。

【0005】

しかしながら、アルキル基を有するホスフィン化合物の多くは、空気中で極めて酸化を受け易く発火性を有するため、取り扱いが困難であるという問題がある。

【0006】

このような空気中で極めて酸化を受け易いという欠点を改善した化合物として、アルキル基を有するホスフィンとホウ素化合物との4級塩である、アルキル基を有するホスホニウムテトラフルオロボレートが研究されている。この「アルキル基を有するホスホニウムテトラフルオロボレート」としては下記の化合物を挙げることができる。

- (1) トリシクロヘキシルホスホニウムテトラフルオロボレート（非特許文献3参照）
- (2) ジ-tert-ブチルメチルホスホニウムテトラフルオロボレート（非特許文献2参照）
- (3) トリ-tert-ブチルホスホニウムテトラフルオロボレート（非特許文献3参照）

これらの化合物は、アルキル基を有するホスフィン化合物とホウフッ化水素酸とから製造される（非特許文献4参照）。

【0007】

また、これらの化合物を鈴木-宮浦反応などの炭素-炭素結合形成反応において、遷移金属、その塩、その酸化物またはその錯体とともに使用する方法が知られている（非特許文献2、4参照）。例えば、反応系中でジ-tert-ブチルメチルホスホニウムテトラフルオロボレート、トリ-tert-ブチルホスホニウムテトラフルオロボレートなどを、酢酸パラジウム（II）、トリス（ジベンジリデンアセトン）ジパラジウム（0）、ビス（ベンゾニトリル）ジクロロパラジウム（II）などとともに使用する方法がある。

【0008】

しかしながら、前記化合物（1）～（3）を製造する際に、原料として用いられるホウ

フッ化水素酸は、皮膚に接触すると内部にまで浸透腐食する性質を有するため、その取り扱いには注意が必要である。さらに、ホウフッ化水素酸は、酸性であるためステンレス製の製造設備を腐食するとともに、フッ化水素酸が遊離した場合にはガラス製の製造設備を腐食するため、実際の製造場面での使用は問題となる。

【0009】

また一方で、アルキル基を有するホスホニウムテトラアリアルボレート化合物が開発されており、そのような化合物としては下記のものが知られている。

(4) トリエチルホスホニウムテトラフェニルボレート (特許文献1参照)

(5) トリーn-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレート (特許文献1、非特許文献5参照)

(6) トリシクロヘキシルホスホニウムテトラフェニルボレート (非特許文献3、6参照)

(7) トリーtert-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレート (非特許文献3、6参照)。

【0010】

このような「アルキル基を有するホスホニウムテトラアリアルボレート化合物」の製造方法は、非特許文献3、5、6に記載されている。具体的には、これら特許文献には、下記(8)～(10)が記載されている。

(8) トリシクロヘキシルホスフィンとホウフッ化水素酸とを反応させ、トリシクロヘキシルホスホニウムテトラフルオロボレートを合成し、ソディウムテトラフェニルボレートを反応させるトリシクロヘキシルホスホニウムテトラフェニルボレートの製造方法(収率75%)。同様な方法において、出発原料にトリーtert-ブチルホスフィンを用いた、トリーtert-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレートの製造方法(収率71%)。(非特許文献3参照)。

(9) トリーtert-ブチルホスフィンと、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロパノールとを反応させ、次にソディウムテトラフェニルボレートを反応させるトリーtert-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレートの製造方法(収率77%)。同様な方法において出発原料にトリシクロヘキシルホスフィンを用いたトリシクロヘキシルホスホニウムテトラフェニルボレートの製造方法(収率77%)。(非特許文献6参照)

(10) ソディウムテトラフェニルボレートの存在下に、トリーn-ブチルホスフィンと塩酸とを反応させるトリーn-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレートの製造方法(収率53%)。(非特許文献5参照)

このような「アルキル基を有するホスホニウムテトラアリアルボレート化合物」としては、前記化合物(4)～(7)の4化合物しか知られておらず、製造方法は(8)～(10)の3方法しか知られていない。

【0011】

しかしながら、上記(8)の方法(非特許文献3)では原料にホウフッ化水素酸を使用するため取り扱いの問題、製造設備の腐食の問題があり、工業的製造には適していない。

【0012】

また、上記(9)の方法(非特許文献6)は、原料に用いる1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロパノールは高価であり、工業的製造には向かず、より安価な製造方法が求められる。

【0013】

さらに、上記(10)の方法(非特許文献5)では、ソディウムテトラフェニルボレートの存在下に、トリーn-ブチルホスフィンと塩酸を反応させており、トリーn-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレートの収率はトリーn-ブチルホスフィン基準で53%と低い。この原因は明らかではないが、ソディウムテトラフェニルボレートと塩酸との反応物に、トリーn-ブチルホスフィンが反応する副反応が起きているためと推測される。

【0014】

さらに、前記のいずれの文献においても、ホスフィン化合物を配位子とする遷移金属錯体が触媒効果を発揮する炭素-炭素結合形成反応、炭素-窒素結合形成反応および炭素-酸素結合形成反応において、ホスフィン化合物を配位子とする遷移金属錯体を使用する代わりに、ホスホニウムテトラアリアルボレート化合物を、遷移金属、その塩、その酸化物またはその錯体とともに使用する用途は報告されていない。

【0015】

したがって、特殊な反応装置を必要とせず、より簡便な操作で製造でき、取り扱い性に優れた、アルキル基を有するホスフィンの誘導体の開発が望まれている。

【特許文献1】特開昭62-149721号公報(第2頁、3頁)

【非特許文献1】「ジャーナル オブ アメリカン ケミカル ソサイエティ (Journal of American Chemical Society)」(アメリカ)、2000年、第122巻、第17号、P4020-4028

【非特許文献2】「ジャーナル オブ アメリカン ケミカル ソサイエティ (Journal of American Chemical Society)」(アメリカ)、2002年、第124巻、第46号、P13662-13663

【非特許文献3】「ジャーナル オブ アメリカン ケミカル ソサイエティ (Journal of American Chemical Society)」(アメリカ)、1991年、第113巻、第3号、P875-883

【非特許文献4】「オーガニック レターズ (Organic Letters)」(アメリカ)、2001年、第3巻、第26号、P4295-4298

【非特許文献5】「オルガノメタリクス (Organometallics)」(アメリカ)、1999年、第18巻、第20号、P3981-3990

【非特許文献6】「ジャーナル オブ アメリカン ケミカル ソサイエティ (Journal of American Chemical Society)」(アメリカ)、1997年、第119巻、第16号、P3716-3731

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0016】

本発明は、取り扱いの容易な新規なホスホニウムボレート化合物を提供することを目的とし、これらの化合物を工業的規模で安全に、簡便な反応操作により、かつ高い収率で製造しうる新しい製造方法を提供することを目的とし、さらにこれらの化合物の新規な用途として、ホスフィン化合物を配位子とする遷移金属錯体が触媒効果を発揮する炭素-炭素結合形成反応、炭素-窒素結合形成反応および炭素-酸素結合形成反応において、ホスフィン化合物を配位子とする遷移金属錯体を使用する代わりに、新規なホスホニウムボレート化合物を、遷移金属、その塩、その酸化物またはその錯体とともに使用する方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

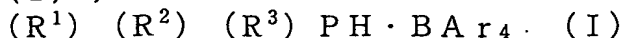
【0017】

上記した目的を達成するため、本発明者らは鋭意検討した。その結果、ホスフィン(II)と、塩酸または硫酸とを反応させ、次いで、この反応物にテトラアリアルボレート化合物(IV)をさらに反応させると、新規なホスホニウムボレート化合物を安全に、簡便な反応操作により、かつ高い収率で製造することができることを見出した。さらに、この新規なホスホニウムボレート化合物は、アルキルホスフィン化合物に比較し極めて酸化を受けにくく、また、ホスフィン化合物を配位子とする遷移金属錯体が触媒効果を発揮する炭素-炭素結合形成反応、炭素-窒素結合形成反応および炭素-酸素結合形成反応において、ホスフィン化合物を配位子とする遷移金属錯体を使用する代わりに、新規なホスホニウムボレート化合物を、遷移金属、その塩、その酸化物またはその錯体とともに使用することができることを見出した。

【0018】

すなわち、本発明の第一の要旨は、

一般式 (I) ;



[式中、 R^1 は炭素数3～20の第2級アルキル基、炭素数4～20の第3級アルキル基または炭素数3～20のシクロアルキル基のいずれかを示し、

R^2 は水素原子、炭素数1～20の第1級アルキル基、炭素数3～20の第2級アルキル基、炭素数4～20の第3級アルキル基、炭素数3～20のシクロアルキル基、炭素数7～20のアラルキル基、または炭素数3～20のアリル基のいずれかを示し、

R^3 は水素原子、炭素数1～20の第1級アルキル基、炭素数3～20の第2級アルキル基、炭素数4～20の第3級アルキル基、炭素数3～20のシクロアルキル基、炭素数6～30のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基、炭素数2～20のアルケニル基、炭素数2～20のアルキニル基または炭素数3～20のアリル基のいずれかを示し、

R^1 、 R^2 および R^3 は、それぞれ同一でも異なってもよく、

Ar は炭素数6～20のアリール基を示す。

【0019】

ただし R^1 、 R^2 および R^3 がすべて同時にtert-ブチル基、かつ Ar がフェニル基であることはなく、 R^1 、 R^2 および R^3 がすべて同時にシクロヘキシル基、かつ Ar がフェニル基であることはない。]

で表される新規なホスホニウムボレート化合物にある。

【0020】

また、本発明の第二の要旨は、

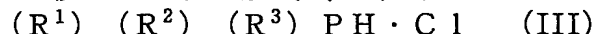
一般式 (II) ;



[式中、 R^1 は炭素数3～20の第2級アルキル基、炭素数4～20の第3級アルキル基または炭素数3～20のシクロアルキル基のいずれかを示し、

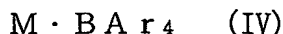
R^2 は水素原子、炭素数1～20の第1級アルキル基、炭素数3～20の第2級アルキル基、炭素数4～20の第3級アルキル基、炭素数3～20のシクロアルキル基、炭素数7～20のアラルキル基、または炭素数3～20のアリル基のいずれかを示し、

R^3 は水素原子、炭素数1～20の第1級アルキル基、炭素数3～20の第2級アルキル基、炭素数4～20の第3級アルキル基、炭素数3～20のシクロアルキル基、炭素数6～30のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基、炭素数2～20のアルケニル基、炭素数2～20のアルキニル基または炭素数3～20のアリル基のいずれかを示し、 R^1 、 R^2 および R^3 は、それぞれ同一でも異なってもよい。] で表されるホスフィンと、 HCl とを反応させ、一般式 (III) ;



[式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、一般式 (II) と同一である。] で表されるホスフィン塩酸塩とし、

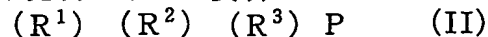
次いで、このホスフィン塩酸塩を、一般式 (IV) ;



[式中、 M はリチウム、ナトリウム、カリウム、あるいはマグネシウムハライド、カルシウムハライドを示し、 Ar は炭素数6～20のアリール基を示す。] で表されるテトラアリールボレート化合物と反応させることを特徴とする、一般式 (I) で表される新規なホスホニウムボレート化合物の製造方法にある。

【0021】

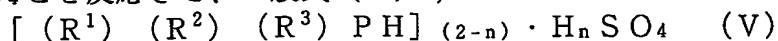
また、本発明の第三の要旨は、一般式 (II) ;



[式中、 R^1 は炭素数3～20の第2級アルキル基、炭素数4～20の第3級アルキル基または炭素数3～20のシクロアルキル基のいずれかを示し、

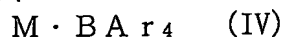
R^2 は水素原子、炭素数1～20の第1級アルキル基、炭素数3～20の第2級アルキル基、炭素数4～20の第3級アルキル基、炭素数3～20のシクロアルキル基、炭素数7～20のアラルキル基、または炭素数3～20のアリル基のいずれかを示し、

R^3 は水素原子、炭素数1～20の第1級アルキル基、炭素数3～20の第2級アルキル基、炭素数4～20の第3級アルキル基、炭素数3～20のシクロアルキル基、炭素数6～30のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基、炭素数2～20のアルケニル基、炭素数2～20のアルキニル基または炭素数3～20のアリル基のいずれかを示し、 R^1 、 R^2 および R^3 は、それぞれ同一でも異なってもよい。]で表されるホスフィンと、 H_2SO_4 とを反応させ、一般式(V)；



[式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、一般式(II)と同一であり、 n は0または1の整数を示す。]で表されるホスフィン硫酸塩とし、

次いで、このホスフィン硫酸塩を、一般式(IV)；



[式中、 M はリチウム、ナトリウム、カリウム、あるいはマグネシウムハライド、カルシウムハライドを示す。 Ar は炭素数6～20のアリール基を示す。]で表されるテトラアリールボレート化合物と反応させることを特徴とする、一般式(I)で表される新規なホスホニウムボレート化合物の製造方法にある。

【0022】

さらに、本発明の第四の要旨は、ホスフィン化合物を配位子とする遷移金属錯体が触媒効果を発揮する炭素-炭素結合形成反応、炭素-窒素結合形成反応および炭素-酸素結合形成反応において、ホスフィン化合物を配位子とする遷移金属錯体を使用する代わりに、前記の製造方法で得られた新規なホスホニウムボレート化合物を、遷移金属、遷移金属の塩、遷移金属の酸化物または遷移金属の錯体とともに使用することにある。

【発明を実施するための最良の形態】

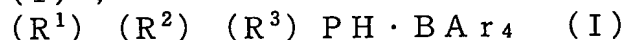
【0023】

以下、本発明に係る新規なホスホニウムボレート化合物、その製造方法、および該化合物の用途について詳細に説明する。

【0024】

〔ホスホニウムボレート化合物〕

本発明に係る新規なホスホニウムボレート化合物は、一般式(I)；



[式中、 R^1 は炭素数3～20の第2級アルキル基、炭素数4～20の第3級アルキル基または炭素数3～20のシクロアルキル基のいずれかを示し、

R^2 は水素原子、炭素数1～20の第1級アルキル基、炭素数3～20の第2級アルキル基、炭素数4～20の第3級アルキル基、炭素数3～20のシクロアルキル基、炭素数7～20のアラルキル基、または炭素数3～20のアリル基のいずれかを示し、

R^3 は水素原子、炭素数1～20の第1級アルキル基、炭素数3～20の第2級アルキル基、炭素数4～20の第3級アルキル基、炭素数3～20のシクロアルキル基、炭素数6～30のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基、炭素数2～20のアルケニル基、炭素数2～20のアルキニル基または炭素数3～20のアリル基のいずれかを示し、

R^1 、 R^2 および R^3 は、それぞれ同一でも異なってもよく、

Ar は炭素数6～20のアリール基を示す。

【0025】

ただし R^1 、 R^2 および R^3 がすべて同時にtert-ブチル基、かつ Ar がフェニル基であることはなく、

R^1 、 R^2 および R^3 がすべて同時にシクロヘキシル基、かつ Ar がフェニル基であることはない。]

で表されるホスホニウムボレート化合物である。

【0026】

R^1

一般式(I)において、 R^1 は以下のものを例示することができる。

【0027】

R¹が第2級アルキル基の場合、炭素数3～20、好ましくは炭素数3～11の第2級アルキル基であることが望ましい。この第2級アルキル基としては、イソプロピル基、sec-ブチル基、2-ペンチル基、3-ペンチル基、2-ヘキシル基、3-ヘキシル基などが挙げられる。

【0028】

R¹が第3級アルキル基の場合、炭素数4～20、好ましくは炭素数4～11の第3級アルキル基であることが望ましい。この第3級アルキル基としては、tert-ブチル基、tert-アミル基、1, 1-ジメチルブチル基、3-メチル-3-ペンチル基、1, 1, 2-トリメチルプロピル基などが挙げられる。

【0029】

R¹がシクロアルキル基の場合、炭素数3～20、好ましくは炭素数3～11のシクロアルキル基であることが望ましい。このシクロアルキル基としては、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、1-メチルシクロヘキシル基、2-メチルシクロヘキシル基、1-アダマンチル基、2-メチル-1-アダマンチル基、2-アダマンチル基、1-メチル-2-アダマンチル基、2-メチル-2-アダマンチル基などが挙げられる。ただし、上記した例に限定されるものではない。

【0030】

R²

また、一般式(I)において、R²としては以下のものを例示することができる。

【0031】

R²が第1級アルキル基の場合、炭素数1～20、好ましくは炭素数1～8の第1級アルキル基であることが望ましい。この第1級アルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、n-ヘキシル基、2-メチル-1-ペンチル基、2, 2-ジエチル-1-エチル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基などが挙げられる。

【0032】

R²が第2級アルキル基の場合、炭素数3～20、好ましくは炭素数3～11の第2級アルキル基であることが望ましい。この第2級アルキル基としては、イソプロピル基、sec-ブチル基、2-ペンチル基、3-ペンチル基、2-ヘキシル基、3-ヘキシル基などが挙げられる。

【0033】

R²が第3級アルキル基の場合、炭素数4～20、好ましくは炭素数4～11の第3級アルキル基であることが望ましい。この第3級アルキル基としては、tert-ブチル基、tert-アミル基、1, 1-ジメチルブチル基、3-メチル-3-ペンチル基、1, 1, 2-トリメチルプロピル基などが挙げられる。

【0034】

R²がシクロアルキル基の場合、炭素数3～20、好ましくは炭素数3～11のシクロアルキル基であることが望ましい。このシクロアルキル基としては、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、1-メチルシクロヘキシル基、2-メチルシクロヘキシル基、1-アダマンチル基、2-メチル-1-アダマンチル基、2-アダマンチル基、1-メチル-2-アダマンチル基、2-メチル-2-アダマンチル基などが挙げられる。

【0035】

R²がアラルキル基の場合、炭素数7～20、好ましくは炭素数7～12のアラルキル基であることが望ましい。このアラルキル基としては、ベンジル基、1-フェニルエチル基、2-フェニルエチル基、2-エテニルベンジル基、3-エテニルベンジル基、4-エテニルベンジル基、4-(2-エテニルフェニル)ブチル基、4-(3-エテニルフェニル)ブチル基、4-(4-エテニルフェニル)ブチル基などが挙げられる。

【0036】

R^2 が炭素数3～20のアリル基の場合、好ましくは炭素数3～8のアリル基であることが望ましい。このアリル基としては、アリル基、2-オクテニル基などが挙げられる。ただし、上記した例に限定されるものではない。

【0037】

R^3

また、一般式 (I) において、 R^3 としては以下のものを例示することができる。

【0038】

R^3 が第1級アルキル基の場合、炭素数1～20、好ましくは炭素数1～8の第1級アルキル基であることが望ましい。この第1級アルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、*n*-ヘキシル基、2-メチル-1-ペンチル基、2, 2-ジエチル-1-エチル基、*n*-ヘブチル基、*n*-オクチル基などが挙げられる。

【0039】

R^3 が第2級アルキル基の場合、炭素数3～20、好ましくは炭素数3～11の第2級アルキル基であることが望ましい。この第2級アルキル基としては、イソプロピル基、*sec*-ブチル基、2-ペンチル基、3-ペンチル基、2-ヘキシル基、3-ヘキシル基などが挙げられる。

【0040】

R^3 が第3級アルキル基の場合、炭素数4～20、好ましくは炭素数4～11の第3級アルキル基であることが望ましい。この第3級アルキル基としては、*tert*-ブチル基、*tert*-アミル基、1, 1-ジメチル-2-プロピル基、3-メチル-3-ペンチル基、1, 1, 2-トリメチル-2-プロピル基などが挙げられる。

【0041】

R^3 がシクロアルキル基の場合、炭素数3～20、好ましくは炭素数3～11のシクロアルキル基であることが望ましい。このシクロアルキル基としては、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、1-メチルシクロヘキシル基、2-メチルシクロヘキシル基、1-アダマンチル基、2-メチル-1-アダマンチル基、2-アダマンチル基、1-メチル-2-アダマンチル基、2-メチル-2-アダマンチル基などが挙げられる。

【0042】

R^3 がアリール基の場合、炭素数6～30、好ましくは炭素数6～22のアリール基であることが望ましい。このアリール基としては、フェニル基、オルトトリル基、メタトリル基、パラトリル基、2, 3-キシリル基、2, 4-キシリル基、2, 5-キシリル基、2, 6-キシリル基、3, 4-キシリル基、3, 5-キシリル基、メシチル基、2-*tert*-ブチルフェニル基、3-*tert*-ブチルフェニル基、4-*tert*-ブチルフェニル基、2-エテニルフェニル基、3-エテニルフェニル基、4-エテニルフェニル基、2-ビフェニル基、3-ビフェニル基、4-ビフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1, 1'-ビナフタレン-2-イル基、2-メトキシフェニル基、3-メトキシフェニル基、4-メトキシフェニル基、2-*tert*-ブトキシフェニル基、3-*tert*-ブトキシフェニル基、4-*tert*-ブトキシフェニル基、2-ジメチルアミノフェニル基、3-ジメチルアミノフェニル基、4-ジメチルアミノフェニル基、2'-ジメチルアミノ-2-ビフェニル基、8-ジメチルアミノ-1-ナフチル基、2'-ジメチルアミノ-1, 1'-ビナフタレン-2-イル基などが挙げられる。

【0043】

R^3 がアラルキル基の場合、炭素数7～20、好ましくは炭素数7～12のアラルキル基であることが望ましい。このアラルキル基としては、ベンジル基、1-フェニルエチル基、2-フェニルエチル基、2-エテニルベンジル基、3-エテニルベンジル基、4-エテニルベンジル基、4-(2-エテニルフェニル)ブチル基、4-(3-エテニルフェニル)ブチル基、4-(4-エテニルフェニル)ブチル基などが挙げられる。

【0044】

R^3 がアルケニル基の場合、炭素数2~20、好ましくは炭素数2~8のアルケニル基であることが望ましい。このアルケニル基としては、ビニル基、メタリル基、1-オクテニル基などが挙げられる。

【0045】

R^3 がアルキニル基の場合、炭素数2~20、好ましくは炭素数2~8のアルキニル基であることが望ましい。このアルキニル基としては、エチニル基、1-プロピニル基、1-オクチニル基などが挙げられる。

【0046】

R^3 が炭素数3~20のアリル基の場合、好ましくは炭素数3~8のアリル基であることが望ましい。このアリル基としては、アリル基、2-オクテニル基などが挙げられる。ただし、上記した例に限定されるものではない。

【0047】

R^1 、 R^2 および R^3 は、上記のものから選択される限り、その数値範囲は任意の組合せであってよい。

【0048】

Ar

さらに、一般式(I)において、Arは炭素数6~20、好ましくは炭素数6~10のアリール基であることが望ましい。

【0049】

具体的には、フェニル基、オルトトリル基、メタトリル基、パラトリル基、2,3-キシリル基、2,4-キシリル基、2,5-キシリル基、2,6-キシリル基、3,4-キシリル基、3,5-キシリル基、メシチル基、2-tert-ブチルフェニル基、3-tert-ブチルフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、2-メトキシフェニル基、3-メトキシフェニル基、4-メトキシフェニル基、2-tert-ブトキシフェニル基、3-tert-ブトキシフェニル基、4-tert-ブトキシフェニル基などが挙げられる。ただし、上記した例に限定されるものではない。

【0050】

このような一般式(I)において、 R^1 、 R^2 および R^3 がすべて同時にtert-ブチル基、かつArがフェニル基であることはなく、また、 R^1 、 R^2 および R^3 がすべて同時にシクロヘキシル基、かつArがフェニル基であることはない。

【0051】

このような、本発明に係る新規なホスホニウムボレート化合物は、原料であるホスフィン(II)およびテトラアリールボレート化合物(IV)が公知の方法により容易に合成できる点から、好ましくは

一般式(I)；



[式中、 R^1 は炭素数3~6の第2級アルキル基、炭素数4~8の第3級アルキル基または炭素数3~8のシクロアルキル基のいずれかを示し、

R^2 は水素原子、炭素数1~8の第1級アルキル基、炭素数3~6の第2級アルキル基、炭素数4~8の第3級アルキル基、炭素数3~8のシクロアルキル基、炭素数7~9のアラルキル基、または炭素数3~4のアリル基のいずれかを示し、

R^3 は水素原子、炭素数1~8の第1級アルキル基、炭素数3~6の第2級アルキル基、炭素数4~8の第3級アルキル基、炭素数3~8のシクロアルキル基、炭素数6~15のアリール基、炭素数7~9のアラルキル基、炭素数2~4のアルケニル基、炭素数2~4のアルキニル基または炭素数3~4のアリル基のいずれかを示し、

R^1 、 R^2 および R^3 は、それぞれ同一でも異なってもよく、

Arは炭素数6~10のアリール基を示す。

【0052】

ただし R^1 、 R^2 および R^3 がすべて同時にtert-ブチル基、かつArがフェニル基であることはなく、

R^1 、 R^2 および R^3 がすべて同時にシクロヘキシル基、かつArがフェニル基であることはない。]

で表される新規なホスホニウムボレート化合物である。

【0053】

このような、一般式(I)で表わされる本発明の新規なホスホニウムボレート化合物(I)の具体例については後述の表11~18に示す。

【0054】

本発明のホスホニウムボレート化合物(I)としては、

- (1) ジーtert-ブチルメチルホスホニウムテトラフェニルボレート、
- (2) ジーtert-ブチルメチルホスホニウムテトラパラトリルボレート、
- (3) トリtert-ブチルホスホニウムテトラパラトリルボレート、
- (4) ジーtert-ブチルエチルホスホニウムテトラフェニルボレート、
- (5) n-ブチルジーtert-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレート、
- (6) sec-ブチルジーtert-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレート、
- (7) シクロヘキシルジーtert-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレート、
- (8) ジーtert-ブチル-n-オクチルホスホニウムテトラフェニルボレート、
- (9) ジーtert-ブチルフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート、
- (10) 2-ビフェニリルジーtert-ブチルホスフィンテトラフェニルボレート、
- (11) ジーtert-ブチル-1-ナフチルホスホニウムテトラフェニルボレート、
- (12) ベンジルジーtert-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレート、
- (13) ジーtert-ブチル(4-エテニルベンジル)ホスホニウムテトラフェニルボレート、
- (14) ジーtert-ブチルビニルホスホニウムテトラフェニルボレート、
- (15) アリルジーtert-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレート、
- (16) トリシクロヘキシルホスホニウムテトラパラトリルボレート、
- (17) トリイソプロピルホスホニウムテトラフェニルボレートなどが好ましく、これらのうちでも、上記(1)、(3)、(16)、(17)で表される化合物がさらに好ましい。

【0055】

これらのホスホニウムボレート化合物(I)は、ホスフィン化合物を配位子とする遷移金属錯体が触媒効果を発揮する炭素-炭素結合形成反応、炭素-窒素結合形成反応および炭素-酸素結合形成反応において、ホスフィン化合物を配位子とする遷移金属錯体を使用する代わりに、遷移金属、その塩、その酸化物またはその錯体とともに使用方法において特に有用であるため好ましく用いられる。

【0056】

次に、本発明に係るホスホニウムボレート化合物(I)の製造方法について説明する。

【0057】

[ホスホニウムボレート化合物の製造方法]

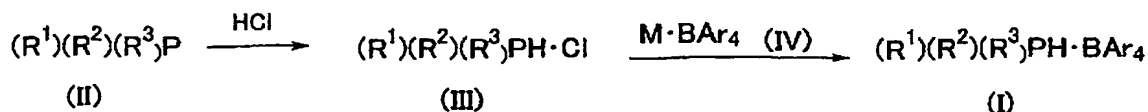
本発明のホスホニウムボレート化合物(I)の第1の製造方法は、下記反応式に示すように、

ホスフィン(II)と、HC1とを反応させ、ホスフィン塩酸塩(III)を生成する第1工程と、

次に、化合物(III)と、テトラアリアルボレート化合物(IV)とを反応させ、ホスホニウムボレート化合物(I)を製造する第2工程とからなる。

【0058】

【化1】



【0059】

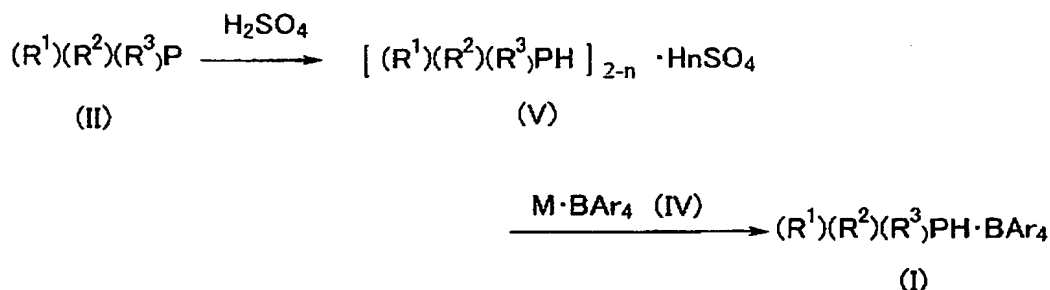
さらに、本発明のホスホニウムボレート化合物 (I) の第2の製造方法は、下記反応式に示すように、

ホスフィン (II) と、 H_2SO_4 とを反応させ、ホスフィン硫酸塩 (V) を生成する第1工程と、

次に、化合物 (V) と、テトラアリールボレート化合物 (IV) とを反応させ、ホスホニウムボレート化合物 (I) を製造する第2' 工程とからなる。

【0060】

【化2】



【0061】

このような第1および第2の製造方法により、ホスホニウムボレート化合物 (I) を高収率で得ることができる。このような効果が得られる原因は明らかではないが、化合物 (II) と、 HCl または H_2SO_4 と、化合物 (IV) とを同時に添加した場合に起こる副反応が実質的に起こらないためと推測される。

【0062】

以下、本発明のホスホニウムボレート化合物 (I) の製造方法を詳細に述べる。まず、第1の製造方法について説明する。

【0063】

<第1の製造方法>

[第1工程]

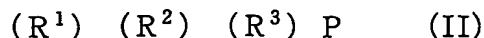
第1工程では、所定の条件下で、ホスフィン (II) と HCl とを反応させる。

【0064】

まず、これら各成分について説明する。

【0065】

本発明の製造方法において、製造原料として用いられるホスフィン (II) は、一般式 (II) ;



[式中、 R^1 は炭素数 3 ~ 20 の第2級アルキル基、炭素数 4 ~ 20 の第3級アルキル基または炭素数 3 ~ 20 のシクロアルキル基のいずれかを示し、

R^2 は水素原子、炭素数 1 ~ 20 の第1級アルキル基、炭素数 3 ~ 20 の第2級アルキル基、炭素数 4 ~ 20 の第3級アルキル基、炭素数 3 ~ 20 のシクロアルキル基、炭素数 7 ~ 20 のアラルキル基、または炭素数 3 ~ 20 のアリル基のいずれかを示し、

R^3 は水素原子、炭素数 1 ~ 20 の第1級アルキル基、炭素数 3 ~ 20 の第2級アルキ

ル基、炭素数4～20の第3級アルキル基、炭素数3～20のシクロアルキル基、炭素数6～30のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基、炭素数2～20のアルケニル基、炭素数2～20のアルキニル基または炭素数3～20のアリル基のいずれかを示し、 R^1 、 R^2 および R^3 は、それぞれ同一でも異なってもよい。] で表わされる。

【0066】

このホスフィン (II) としては、具体的には、後述の表1～4に表わされる化合物が挙げられる。

【0067】

ホスフィン (II) としては、ジ-tert-ブチルメチルホスフィン、トリ-tert-ブチルホスフィン、ジ-tert-ブチルエチルホスフィン、n-ブチルジ-tert-ブチルホスフィン、sec-ブチルジ-tert-ブチルホスフィン、シクロヘキシルジ-tert-ブチルホスフィン、ジ-tert-ブチル-n-オクチルホスフィン、ジ-tert-ブチルフェニルホスフィン、2-ピフェニルジ-tert-ブチルホスフィン、ジ-tert-ブチル-1-ナフチルホスフィン、ベンジルジ-tert-ブチルホスフィン、ジ-tert-ブチル(4-エテニルベンジル)ホスフィン、ジ-tert-ブチルビニルホスフィン、アリルジ-tert-ブチルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、トリイソプロピルホスフィンを用いることが好ましく、ジ-tert-ブチルメチルホスフィン、トリ-tert-ブチルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、トリイソプロピルホスフィンを用いることがさらに好ましい。これらのホスフィン (II) は、原料の入手が容易であるため好ましく用いられる。

【0068】

本発明において用いられる一般式 (II) のホスフィン化合物は公知の方法、もしくは公知の方法に準じた方法で製造される。

【0069】

そのような製造方法としては、例えば、ホスフィナスハライドとオルガノグリニャール試薬との反応、ホスフィナスハライドとオルガノリチウム試薬との反応、ホスフィンとオレフィンとの反応などが挙げられる。ただし、これらの方法に限定されるものではない。また、ホスフィン (II) は精製したものを使用してもよく、上記した反応で合成した後、精製することなく使用してもよい。

【0070】

このようなホスフィン (II) は、溶媒に希釈せずそのまま用いてもよく、あるいは溶媒に希釈して用いてもよい。なお、ここでいう希釈溶媒は、精製されていないホスフィン (II) に含有されている溶媒を含むものである。また、この精製されていないホスフィン (II) を溶媒でさらに希釈してもよい。

【0071】

溶媒としては、反応基質を溶解し、かつ反応基質に不活性であれば特に限定されないが、水、メタノール、エタノール、オクタノールなどのアルコール系溶媒；ヘキサン、ヘプタン、イソオクタンなどの脂肪族炭化水素溶媒；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素溶媒；テトラヒドロフラン、ジブチルエーテルなどのエーテル系溶媒；クロロホルム、テトラクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素溶媒；ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミドなどが挙げられる。本発明においては、これらから選ばれる1種または2種以上を混合して使用することができる。

【0072】

本発明の製造方法において用いられるHClとしては、塩酸または塩化水素ガスが用いられる。塩酸のHCl濃度は特に限定されないが、0.1重量%～37重量%の濃度、好ましくは10重量%～37重量%の濃度であることが望ましい。

【0073】

このような原料を用いた第1工程は、具体的には、窒素またはアルゴンなどの不活性ガスで置換した反応容器内において行う。用いられる原料の添加順序は、特に限定されず、例えば、ホスフィン (II) にHClを添加してもよく、またHClにホスフィン (II) を

添加して反応させることもできる。また、HC1が塩酸として供給される場合、その添加方法は特に限定されず、一度に添加してもよく、間欠的に滴下しても、連続的に滴下してもよい。塩化水素ガスの場合は、ホスフィン (II) に吹き込むことが容易である。

【0074】

また、第1工程においては、HC1の必要量、反応が円滑に進行する温度、反応が完結する時間は、ホスフィン (II) の種類に応じて好ましい範囲が異なるため、適宜選択して行われる。

【0075】

HC1の使用量は、ホスフィン (II) の種類によって異なるが、ホスフィン1モルに対してHC1が0.5モル～5モル、好ましくは0.8モル～1.6モルの割合となるように使用するのが望ましい。HC1の使用量がこの範囲であると、ホスホニウムボレート化合物 (I) を高収率で製造することができる。

【0076】

また、HC1の反応は、溶液を -20°C ～ 150°C 、好ましくは 0°C ～ 80°C とし、その温度で24時間以内、好ましくは30分～5時間攪拌を継続し反応を進行させることが望ましい。このような条件下で反応させると、ホスホニウムボレート化合物 (I) を高収率で製造することができる。

【0077】

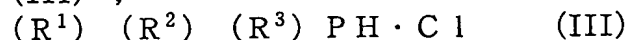
第1工程における反応の終了は、例えば、未反応のホスフィン (II) の存在の有無を確認することにより行われる。具体的には、有機層をガスクロマトグラフィーなどにより分析し、有機層中のホスフィン (II) の有無を確認する。分析の結果、残存するホスフィン (II) が実質的に確認されなかったときには反応を終了させる。一方、有機層にホスフィンの存在が確認されたときには、さらに反応を継続することが好ましい。

【0078】

こうして得られる反応溶液は、使用溶媒により、後述するホスフィン塩酸塩 (III) の結晶が存在する場合、均一な溶液になる場合、懸濁液になる場合、水層と有機層の2層系になる場合などがある。例えば、水層と有機層の2層系になる場合は、ホスフィン塩酸塩 (III) は水層に移行するため、これをそのまま分液処理を行い、その他の場合には、必要に応じて水、トルエン、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタンなどを添加して分液処理を行う。分液処理後、得られた水層を、必要に応じてトルエン、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタンなどで洗浄してもよい。

【0079】

このような第1工程の反応により、得られた水層には、
一般式 (III) ；



[式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、一般式 (II) と同一である。] で表わされるホスフィン塩酸塩 (III) が反応中間体として溶解していると推定される。

【0080】

このホスフィン塩酸塩 (III) の生成は、例えば、核磁気共鳴スペクトル ($^1\text{H-NMR}$) などにより確認できる。

〔第2工程〕

次に、上述の第1工程で得られたホスフィン塩酸塩 (III) と推定される反応中間体を、所定の条件下でテトラアリアルボレート化合物 (IV) と反応させ、本発明のホスホニウムボレート化合物 (I) を製造する。

【0081】

第2工程において用いられるテトラアリアルボレート化合物 (IV) は、一般式 (IV) ；
 $\text{M}\cdot\text{BAr}_4 \quad (\text{IV})$

[式中、Mはリチウム、ナトリウム、カリウム、あるいはマグネシウムハライド、カルシウムハライドを示し、Arは炭素数6～20のアリアル基を示す。] で表わされる。

【0082】

式(IV)中のMが、マグネシウムハライドあるいはカルシウムハライドである場合、具体的には、マグネシウムフルオライド、マグネシウムクロライド、マグネシウムブロマイド、マグネシウムアイオダイド、カルシウムフルオライド、カルシウムクロライド、カルシウムブロマイド、カルシウムアイオダイドなどが挙げられる。

【0083】

Arは、Arは炭素数6～20、好ましくは炭素数6～10のアリール基であることが望ましい。

【0084】

具体的には、フェニル基、オルトトリル基、メタトリル基、パラトリル基、2,3-キシリル基、2,4-キシリル基、2,5-キシリル基、2,6-キシリル基、3,4-キシリル基、3,5-キシリル基、メシチル基、2-tert-ブチルフェニル基、3-tert-ブチルフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、2-メトキシフェニル基、3-メトキシフェニル基、4-メトキシフェニル基、2-tert-ブトキシフェニル基、3-tert-ブトキシフェニル基、4-tert-ブトキシフェニル基などが挙げられる。

【0085】

ただし一般式(I)において、 R^1 、 R^2 および R^3 がすべて同時にtert-ブチル基かつArがフェニル基ではなく、 R^1 、 R^2 および R^3 がすべて同時にシクロヘキシル基かつArがフェニル基ではないように、テトラアリールボレート化合物(IV)を適宜選択して用いる。

【0086】

このような一般式(IV)で表されるテトラアリールボレート化合物は、具体的には、後述の表5～10に表わされる化合物が挙げられる。本発明においてテトラアリールボレート化合物(IV)は、これらから選ばれる1種または2種以上組み合わせて用いることができる。

【0087】

このテトラアリールボレート化合物(IV)としては、ソディウムテトラフェニルボレート、ソディウムテトラパラトリルボレートを好むことが特に好ましい。このようなテトラアリールボレート化合物(IV)は、公知の方法により容易に合成ができるため好ましく用いられる。

【0088】

このようなテトラアリールボレート化合物(IV)は、溶媒に希釈せずそのまま用いてもよく、あるいは溶媒に希釈して用いてもよい。

【0089】

溶媒としては、上述のホスフィン(II)を溶解させる場合に用いられる溶媒と同一の溶媒を挙げることができ、適宜選択して用いることができる。本発明においては、これらから選ばれる1種または2種以上を混合して使用することができる。

【0090】

このような原料を用いた第2工程は、具体的には、ホスフィン塩酸塩(III)が反応中間体として溶解していると推定される水溶液と、テトラアリールボレート化合物(IV)とを混合し、所定の条件下で化合物(III)と化合物(IV)とを反応させる。

【0091】

この第1工程で得られた水溶液と、テトラアリールボレート化合物(IV)との添加順序は、特に限定されない。その添加方法は特に限定されず、一度に添加してもよく、間欠的に滴下しても、連続的に滴下してもよい。

【0092】

また、第2工程においては、テトラアリールボレート化合物(IV)の必要量、反応が円滑に進行する温度、反応が完結する時間は、原料化合物であるホスフィン(II)の種類、塩化水素ガスまたは塩酸の使用量、テトラアリールボレート化合物(IV)の種類に応じて好ましい範囲が異なるため、適宜選択して行われる。

【0093】

テトラアリアルボレート化合物 (IV) の使用量は、第1工程において用いられたホスフィン (II) の種類によって異なるが、ホスフィン1モルに対して0.55モル～5.5モル、好ましくは0.85モル～1.65モルの範囲で使用するのが望ましい。これらの範囲の中でも、使用するHCl 1モルに対して1モル以上となるように用いることがさらに望ましい。テトラアリアルボレート化合物 (IV) の使用量がこの範囲であると、ホスホニウムボレート化合物 (I) を高収率で製造することができる。

【0094】

テトラアリアルボレート化合物 (IV) の反応は、反応溶液を -20°C ～ 150°C 、好ましくは 0°C ～ 80°C とし、その温度で24時間以内、好ましくは1～5時間攪拌を継続し反応を進行させることが望ましい。このような条件下で反応させると、ホスホニウムボレート化合物 (I) を高収率で製造することができる。

【0095】

反応終了後は、再結晶、カラムクロマトグラフィーなどの精製操作を行うことにより、目的とする一般式 (I) で表されるホスホニウムボレート化合物 (I) を高純度で得ることができる。

【0096】

一般式 (I) : $(R^1)(R^2)(R^3)PH \cdot BA r_4$ (I)

[式中、 R^1 は炭素数3～20の第2級アルキル基、炭素数4～20の第3級アルキル基または炭素数3～20のシクロアルキル基のいずれかを示し、

R^2 は水素原子、炭素数1～20の第1級アルキル基、炭素数3～20の第2級アルキル基、炭素数4～20の第3級アルキル基、炭素数3～20のシクロアルキル基、炭素数7～20のアラルキル基、または炭素数3～20のアリル基のいずれかを示し、

R^3 は水素原子、炭素数1～20の第1級アルキル基、炭素数3～20の第2級アルキル基、炭素数4～20の第3級アルキル基、炭素数3～20のシクロアルキル基、炭素数6～30のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基、炭素数2～20のアルケニル基、炭素数2～20のアルキニル基または炭素数3～20のアリル基のいずれかを示し、 R^1 、 R^2 および R^3 は、それぞれ同一でも異なってもよく、

Ar は炭素数6～20のアリール基を示す。

【0097】

ただし R^1 、 R^2 および R^3 がすべて同時にtert-ブチル基、かつ Ar がフェニル基であることはなく、 R^1 、 R^2 および R^3 がすべて同時にシクロヘキシル基、かつ Ar がフェニル基であることはない。]

このような第1の製造方法によれば、ホスホニウムボレート化合物 (I) を高収率で製造することができる。具体的には、ホスフィン (II) 基準で、モル収率76～89%程度でホスホニウムボレート化合物 (I) を得ることができる。

【0098】

次に、本発明のホスホニウムボレート化合物の第2の製造方法を以下に詳細に述べる。なお、第1の製造方法と同一の部分については説明を省略する。

【0099】

<第2の製造方法>

[第1' 工程]

第1' 工程では、所定の条件下で、ホスフィン (II) と H_2SO_4 とを反応させる。

【0100】

まず、これら各成分について説明する。

【0101】

本発明の製造方法において、製造原料として用いられるホスフィン (II) は、第1の製造方法で用いたホスフィン化合物を用いることができる。

【0102】

また、 H_2SO_4 は、硫酸として用いられ、その濃度は特に限定されないが、0.1重量

%～95重量%の濃度、好ましくは10重量%～40重量%の濃度であることが望ましい。

【0103】

このような原料を用いた第1'工程は、具体的には、窒素またはアルゴンなどの不活性ガスで置換した反応容器内において行う。用いられる原料の添加順序は、特に限定されず、例えば、ホスフィン (II) に硫酸を添加してもよく、また硫酸にホスフィン (II) を添加して反応させることもできる。また、その添加方法は特に限定されず、一度に添加してもよく、間欠的に滴下しても、連続的に滴下してもよい。

【0104】

また、第1'工程においては、 H_2SO_4 の必要量、反応が円滑に進行する温度、反応が完結する時間は、ホスフィン (II) の種類に応じて好ましい範囲が異なるため、適宜選択して行われる。

【0105】

硫酸の使用量は、ホスフィン (II) の種類によって異なるが、ホスフィン1モルに対して H_2SO_4 が0.25モル～2.5モル、好ましくは0.4モル～0.8モルの割合となるように使用するのが望ましい。 H_2SO_4 の使用量がこの範囲であると、ホスホニウムボレート化合物 (I) を高収率で製造することができる。

【0106】

また、 H_2SO_4 の反応は、溶液を $-20^{\circ}C \sim 150^{\circ}C$ 、好ましくは $0^{\circ}C \sim 80^{\circ}C$ とし、その温度で24時間以内、好ましくは30分～5時間攪拌を継続し反応を進行させることが望ましい。このような条件下で反応させると、ホスホニウムボレート化合物 (I) を高収率で製造することができる。

【0107】

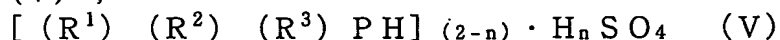
第1'工程における反応の終了は、例えば、未反応のホスフィン (II) の存在の有無を確認することにより行われる。具体的には、有機層をガスクロマトグラフィーなどにより分析し、有機層中のホスフィン (II) の有無を確認する。分析の結果、残存するホスフィン (II) が実質的に確認されなかったときには反応を終了させる。一方、有機層にホスフィンの存在が確認されたときには、さらに反応を継続することが好ましい。

【0108】

こうして得られる反応溶液は、使用溶媒により、後述するホスフィン硫酸塩 (V) の結晶が存在する場合、均一な溶液になる場合、懸濁液になる場合、水層と有機層の2層系になる場合などがある。例えば、水層と有機層の2層系になる場合は、ホスフィン硫酸塩 (V) は水層に移行するため、これをそのまま分液処理を行い、その他の場合には、必要に応じて水、トルエン、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタンなどを添加して分液処理を行う。分液処理後、得られた水層を、必要に応じてトルエン、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタンなどで洗浄してもよい。

【0109】

このような第1'工程の反応により、得られた水層には、
一般式 (V) ；



[式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 は一般式 (II) と同一であり、 n は0または1の整数を示す。]
で表わされるホスフィン硫酸塩 (V) が反応中間体として溶解していると推定される。

【0110】

このホスフィン硫酸塩 (V) の生成は、例えば、核磁気共鳴スペクトル (^1H-NMR) などにより確認できる。

[第2'工程]

次に、上述の第1'工程で得られたホスフィン硫酸塩 (V) と推定される反応中間体を、所定の条件下でテトラアリールボレート化合物 (IV) と反応させ、本発明のホスホニウムボレート化合物 (I) を製造する。

【0111】

第2' 工程において用いられるテトラアリールボレート化合物 (IV) は、第1' の製造方法で用いたテトラアリールボレート化合物を用いることができる。

【0112】

このような原料を用いた第2' 工程は、具体的には、ホスフィン硫酸塩 (V) が反応中間体として溶解していると推定される水溶液と、テトラアリールボレート化合物 (IV) とを混合し、所定の条件下で化合物 (V) と化合物 (IV) とを反応させる。

【0113】

この第1' 工程で得られた水溶液と、テトラアリールボレート化合物 (IV) との添加順序は、特に限定されない。その添加方法は特に限定されず、一度に添加してもよく、間欠的に滴下しても、連続的に滴下してもよい。

【0114】

また、第2' 工程においては、テトラアリールボレート化合物 (IV) の必要量、反応が円滑に進行する温度、反応が完結する時間は、原料化合物であるホスフィン (II) の種類、硫酸の使用量、テトラアリールボレート化合物 (IV) の種類に応じて好ましい範囲が異なるため、適宜選択して行われる。

【0115】

テトラアリールボレート化合物 (IV) の使用量は、第1' 工程において用いられたホスフィン (II) の種類によって異なるが、ホスフィン1モルに対して0.55モル～5.5モル、好ましくは0.85モル～1.65モルの範囲で使用するのが望ましい。これらの範囲の中でも、使用する H_2SO_4 1モルに対して2モル以上となるように用いることがさらに望ましい。テトラアリールボレート化合物 (IV) の使用量がこの範囲であると、ホスホニウムボレート化合物 (I) を高収率で製造することができる。

【0116】

テトラアリールボレート化合物 (IV) の反応は、反応溶液を -20°C ～ 150°C 、好ましくは 0°C ～ 80°C とし、その温度で24時間以内、好ましくは1～5時間攪拌を継続し反応を進行させることが望ましい。このような条件下で反応させると、ホスホニウムボレート化合物 (I) を高収率で製造することができる。

【0117】

反応終了後は、再結晶、カラムクロマトグラフィーなどの精製操作を行うことにより、目的とする一般式 (I) で表されるホスホニウムボレート化合物 (I) を高純度で得ることができる。

【0118】

このような第2の製造方法によれば、ホスホニウムボレート化合物 (I) を高収率で製造することができる。具体的には、ホスフィン (II) 基準で、モル収率80～85%程度でホスホニウムボレート化合物 (I) を得ることができる。

【0119】

このような本発明の第1の製造方法、または第2の製造方法により得られる一般式 (I) で表されるホスホニウムボレート化合物 (I) としては、具体的には、表11～18に表わされる化合物を挙げることができる。

【0120】

このような本発明の製造方法により得られるホスホニウムボレート化合物 (I) は、ホスフィン化合物を配位子とする遷移金属錯体が触媒効果を発揮する鈴木-宮浦反応、熊田反応、根岸反応、檜山反応、小杉-Stille反応、Heck反応、園頭反応、カルボニル化合物の α -アリール化反応などの炭素-炭素結合形成反応、Buchwald-Hartwigアミノ化などの炭素-窒素結合形成反応およびエーテル合成などの炭素-酸素結合形成反応において、ホスフィン化合物を配位子とする遷移金属錯体を使用する代わりに、遷移金属、遷移金属の塩、遷移金属の酸化物または遷移金属の錯体とともに使用することができる。

【0121】

遷移金属としては、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、ルテニウム、ロジウム、パラ

ジウム、白金などの弗化物、塩化物、臭化物、沃化物、硫酸塩、硝酸塩、亜硝酸塩、炭酸塩、硼酸塩、アンモニウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、酢酸塩、トリフルオロ酢酸塩、アセチルアセトン塩、ヒドリド塩、硫化物、シアン化物などが挙げられ、これらの水和物でもよい。具体的には、塩化マンガン (II)、塩化鉄 (II)、塩化鉄 (III)、塩化コバルト (II)、塩化ニッケル (II)、塩化ルテニウム (III)、塩化ロジウム (III)、塩化パラジウム (II)、臭化パラジウム (II)、酢酸マンガン (II)、酢酸マンガン (III)、酢酸鉄 (II)、酢酸コバルト (II)、酢酸ニッケル (II)、酢酸ロジウム (II) ダイマー、酢酸パラジウム (II)、マンガン (II) アセチルアセトナート、マンガン (III) アセチルアセトナート、鉄 (II) アセチルアセトナート、鉄 (III) アセチルアセトナート、コバルト (II) アセチルアセトナート、コバルト (III) アセチルアセトナート、ニッケル (II) アセチルアセトナート、ルテニウム (III) アセチルアセトナート、ロジウム (III) アセチルアセトナート、パラジウム (II) アセチルアセトナート、白金 (II) アセチルアセトナート、塩化白金酸ナトリウム (IV) 6 水和物などが挙げられる。ただし、上記した例に限定されるものではない。

【0122】

遷移金属の酸化物としては、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、白金などの酸化物が挙げられ、これらの水和物でもよい。具体的には、酸化マンガン (II)、酸化鉄 (III)、酸化コバルト (II)、酸化ニッケル (II)、酸化ルテニウム (IV)、酸化ロジウム (III)、酸化パラジウム (II)、酸化白金 (IV) などが挙げられる。ただし、上記した例に限定されるものではない。

【0123】

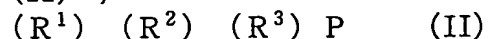
遷移金属の錯体としては、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、白金などのベンゾニトリル錯体、アセトニトリル錯体、トリフェニルホスフィン錯体、エチレン錯体、アリル錯体、プタジエン錯体、シクロペンタジエン錯体、シクロオクタジエン錯体、シクロオクタテトラエン錯体、カルボニル錯体、ジベンジリデンアセトン錯体、アミン錯体、エチレンジアミン錯体、ピリジン錯体、ジシロキサン錯体などが挙げられ、これらの水和物でもよい。具体的には、デカカルボニルマンガン (0)、ビス (シクロオクタテトラエン) 鉄 (0)、ビス (シクロペンタジエニル) コバルト (0)、ビス (シクロオクタジエン) ニッケル (0)、ビス (シクロペンタジエニル) ルテニウム (0)、テトラロジウムドデカカルボニル (0)、トリス (ジベンジリデンアセトン) ジパラジウム (0)、ビス (ベンゾニトリル) ジクロロパラジウム (II)、アリルパラジウムクロライドダイマー、ジビニルテトラメチルジシロキサン白金 (0) などが挙げられる。ただし、上記した例に限定されるものではない。

【0124】

以下、上記本発明において出発化合物として用いられる一般式 (II) で表されるホスフィンの具体例を表 1～4 に、一般式 (IV) で表されるテトラアリーールボレート化合物の具体例を表 5～10 に、本発明のホスホニウムボレート化合物 (I) の具体例を表 11～18 に例示する。

【0125】

一般式 (II) ;



で表されるホスフィン (II) としては、以下のものを例示することができる。ただし、下記に例示の化合物に限定されるものではない。

【0126】

【表1-1】

表1-1

R ¹	R ²	R ³
tert-ブチル	tert-ブチル	水素
tert-ブチル	tert-ブチル	メチル
tert-ブチル	tert-ブチル	エチル
tert-ブチル	tert-ブチル	n-プロピル
tert-ブチル	tert-ブチル	n-ブチル
tert-ブチル	tert-ブチル	イソブチル
tert-ブチル	tert-ブチル	n-ペンチル
tert-ブチル	tert-ブチル	イソペンチル
tert-ブチル	tert-ブチル	n-ヘキシル
tert-ブチル	tert-ブチル	2-メチル-1-ペンチル
tert-ブチル	tert-ブチル	2, 2-ジエチル-1-エチル
tert-ブチル	tert-ブチル	n-ヘプチル
tert-ブチル	tert-ブチル	n-オクチル
tert-ブチル	tert-ブチル	イソプロピル
tert-ブチル	tert-ブチル	sec-ブチル
tert-ブチル	tert-ブチル	2-ペンチル
tert-ブチル	tert-ブチル	3-ペンチル
tert-ブチル	tert-ブチル	2-ヘキシル
tert-ブチル	tert-ブチル	3-ヘキシル
tert-ブチル	tert-ブチル	tert-ブチル
tert-ブチル	tert-ブチル	tert-アミル
tert-ブチル	tert-ブチル	1, 1-ジメチルブチル
tert-ブチル	tert-ブチル	3-メチル-3-ペンチル
tert-ブチル	tert-ブチル	1, 1, 2-トリメチルプロピル
tert-ブチル	tert-ブチル	1-アダマンチル
tert-ブチル	tert-ブチル	2-メチル-1-アダマンチル
tert-ブチル	tert-ブチル	シクロプロピル
tert-ブチル	tert-ブチル	シクロペンチル
tert-ブチル	tert-ブチル	シクロヘキシル
tert-ブチル	tert-ブチル	1-メチルシクロヘキシル
tert-ブチル	tert-ブチル	2-メチルシクロヘキシル
tert-ブチル	tert-ブチル	2-アダマンチル
tert-ブチル	tert-ブチル	1-メチル-2-アダマンチル
tert-ブチル	tert-ブチル	2-メチル-2-アダマンチル
tert-ブチル	tert-ブチル	フェニル
tert-ブチル	tert-ブチル	オルトトリル
tert-ブチル	tert-ブチル	メタトリル
tert-ブチル	tert-ブチル	パラトリル
tert-ブチル	tert-ブチル	2, 3-キシリル
tert-ブチル	tert-ブチル	2, 4-キシリル
tert-ブチル	tert-ブチル	2, 5-キシリル
tert-ブチル	tert-ブチル	2, 6-キシリル
tert-ブチル	tert-ブチル	3, 4-キシリル
tert-ブチル	tert-ブチル	3, 5-キシリル
tert-ブチル	tert-ブチル	メシチル

【0127】

【表1-2】

表1-2

R ¹	R ²	R ³
tert-ブチル	tert-ブチル	2-tert-ブチルフェニル
tert-ブチル	tert-ブチル	3-tert-ブチルフェニル
tert-ブチル	tert-ブチル	4-tert-ブチルフェニル
tert-ブチル	tert-ブチル	2-エテニルフェニル
tert-ブチル	tert-ブチル	3-エテニルフェニル
tert-ブチル	tert-ブチル	4-エテニルフェニル
tert-ブチル	tert-ブチル	2-ビフェニリル
tert-ブチル	tert-ブチル	3-ビフェニリル
tert-ブチル	tert-ブチル	4-ビフェニリル
tert-ブチル	tert-ブチル	1-ナフチル
tert-ブチル	tert-ブチル	2-ナフチル
tert-ブチル	tert-ブチル	1, 1'-ビナフタレン-2-イル
tert-ブチル	tert-ブチル	2-メトキシフェニル
tert-ブチル	tert-ブチル	3-メトキシフェニル
tert-ブチル	tert-ブチル	4-メトキシフェニル
tert-ブチル	tert-ブチル	2-tert-ブトキシフェニル
tert-ブチル	tert-ブチル	3-tert-ブトキシフェニル
tert-ブチル	tert-ブチル	4-tert-ブトキシフェニル
tert-ブチル	tert-ブチル	2-ジメチルアミノフェニル
tert-ブチル	tert-ブチル	3-ジメチルアミノフェニル
tert-ブチル	tert-ブチル	4-ジメチルアミノフェニル
tert-ブチル	tert-ブチル	2'-ジメチルアミノ-2-ビフェニリル
tert-ブチル	tert-ブチル	8-ジメチルアミノ-1-ナフチル
tert-ブチル	tert-ブチル	2'-ジメチルアミノ-1, 1'-ビナフタレン-2-イル
tert-ブチル	tert-ブチル	ベンジル
tert-ブチル	tert-ブチル	1-フェニルエチル
tert-ブチル	tert-ブチル	2-フェニルエチル
tert-ブチル	tert-ブチル	2-エテニルベンジル
tert-ブチル	tert-ブチル	3-エテニルベンジル
tert-ブチル	tert-ブチル	4-エテニルベンジル
tert-ブチル	tert-ブチル	4-(2-エテニルフェニル)ブチル
tert-ブチル	tert-ブチル	4-(3-エテニルフェニル)ブチル
tert-ブチル	tert-ブチル	4-(4-エテニルフェニル)ブチル
tert-ブチル	tert-ブチル	ビニル
tert-ブチル	tert-ブチル	メタリル
tert-ブチル	tert-ブチル	1-オクテニル
tert-ブチル	tert-ブチル	エチニル
tert-ブチル	tert-ブチル	1-プロピニル
tert-ブチル	tert-ブチル	1-オクチニル
tert-ブチル	tert-ブチル	アリル
tert-ブチル	tert-ブチル	2-オクテニル
イソプロピル	イソプロピル	イソプロピル
シクロヘキシル	シクロヘキシル	シクロヘキシル

【0128】

【表2-1】

表2-1

R ¹	R ²	R ³
tert-アミル	tert-アミル	水素
tert-アミル	tert-アミル	メチル
tert-アミル	tert-アミル	エチル
tert-アミル	tert-アミル	n-プロピル
tert-アミル	tert-アミル	n-ブチル
tert-アミル	tert-アミル	イソブチル
tert-アミル	tert-アミル	n-ペンチル
tert-アミル	tert-アミル	イソペンチル
tert-アミル	tert-アミル	n-ヘキシル
tert-アミル	tert-アミル	2-メチル-1-ペンチル
tert-アミル	tert-アミル	2, 2-ジエチル-1-エチル
tert-アミル	tert-アミル	n-ヘプチル
tert-アミル	tert-アミル	n-オクチル
tert-アミル	tert-アミル	イソプロピル
tert-アミル	tert-アミル	sec-ブチル
tert-アミル	tert-アミル	2-ペンチル
tert-アミル	tert-アミル	3-ペンチル
tert-アミル	tert-アミル	2-ヘキシル
tert-アミル	tert-アミル	3-ヘキシル
tert-アミル	tert-アミル	tert-ブチル
tert-アミル	tert-アミル	tert-アミル
tert-アミル	tert-アミル	1, 1-ジメチルブチル
tert-アミル	tert-アミル	3-メチル-3-ペンチル
tert-アミル	tert-アミル	1, 1, 2-トリメチルプロピル
tert-アミル	tert-アミル	1-アダマンチル
tert-アミル	tert-アミル	2-メチル-1-アダマンチル
tert-アミル	tert-アミル	シクロプロピル
tert-アミル	tert-アミル	シクロペンチル
tert-アミル	tert-アミル	シクロヘキシル
tert-アミル	tert-アミル	1-メチルシクロヘキシル
tert-アミル	tert-アミル	2-メチルシクロヘキシル
tert-アミル	tert-アミル	2-アダマンチル
tert-アミル	tert-アミル	1-メチル-2-アダマンチル
tert-アミル	tert-アミル	2-メチル-2-アダマンチル
tert-アミル	tert-アミル	フェニル
tert-アミル	tert-アミル	オルトトリル
tert-アミル	tert-アミル	メタトリル
tert-アミル	tert-アミル	パラトリル
tert-アミル	tert-アミル	2, 3-キシリル
tert-アミル	tert-アミル	2, 4-キシリル
tert-アミル	tert-アミル	2, 5-キシリル
tert-アミル	tert-アミル	2, 6-キシリル
tert-アミル	tert-アミル	3, 4-キシリル

【0129】

【表2-2】

表2-2

R ¹	R ²	R ³
tert-アミル	tert-アミル	3, 5-キシリル
tert-アミル	tert-アミル	メシチル
tert-アミル	tert-アミル	2-tert-ブチルフェニル
tert-アミル	tert-アミル	3-tert-ブチルフェニル
tert-アミル	tert-アミル	4-tert-ブチルフェニル
tert-アミル	tert-アミル	2-エテニルフェニル
tert-アミル	tert-アミル	3-エテニルフェニル
tert-アミル	tert-アミル	4-エテニルフェニル
tert-アミル	tert-アミル	2-ビフェニリル
tert-アミル	tert-アミル	3-ビフェニリル
tert-アミル	tert-アミル	4-ビフェニリル
tert-アミル	tert-アミル	1-ナフチル
tert-アミル	tert-アミル	2-ナフチル
tert-アミル	tert-アミル	1, 1'-ビナフタレン-2-イル
tert-アミル	tert-アミル	2-メトキシフェニル
tert-アミル	tert-アミル	3-メトキシフェニル
tert-アミル	tert-アミル	4-メトキシフェニル
tert-アミル	tert-アミル	2-tert-ブトキシフェニル
tert-アミル	tert-アミル	3-tert-ブトキシフェニル
tert-アミル	tert-アミル	4-tert-ブトキシフェニル
tert-アミル	tert-アミル	2-ジメチルアミノフェニル
tert-アミル	tert-アミル	3-ジメチルアミノフェニル
tert-アミル	tert-アミル	4-ジメチルアミノフェニル
tert-アミル	tert-アミル	2'-ジメチルアミノ-2-ビフェニリル
tert-アミル	tert-アミル	8-ジメチルアミノ-1-ナフチル
tert-アミル	tert-アミル	2'-ジメチルアミノ-1, 1'-ビナフタレン-2-イル
tert-アミル	tert-アミル	ベンジル
tert-アミル	tert-アミル	1-フェニルエチル
tert-アミル	tert-アミル	2-フェニルエチル
tert-アミル	tert-アミル	2-エテニルベンジル
tert-アミル	tert-アミル	3-エテニルベンジル
tert-アミル	tert-アミル	4-エテニルベンジル
tert-アミル	tert-アミル	4-(2-エテニルフェニル)ブチル
tert-アミル	tert-アミル	4-(3-エテニルフェニル)ブチル
tert-アミル	tert-アミル	4-(4-エテニルフェニル)ブチル
tert-アミル	tert-アミル	ビニル
tert-アミル	tert-アミル	メタリル
tert-アミル	tert-アミル	1-オクテニル
tert-アミル	tert-アミル	エチニル
tert-アミル	tert-アミル	1-プロピニル
tert-アミル	tert-アミル	1-オクチニル
tert-アミル	tert-アミル	アリル
tert-アミル	tert-アミル	2-オクテニル

【0130】

【表3-1】

表3-1

R ¹	R ²	R ³
1-アダマンチル	1-アダマンチル	水素
1-アダマンチル	1-アダマンチル	メチル
1-アダマンチル	1-アダマンチル	エチル
1-アダマンチル	1-アダマンチル	n-プロピル
1-アダマンチル	1-アダマンチル	n-ブチル
1-アダマンチル	1-アダマンチル	イソブチル
1-アダマンチル	1-アダマンチル	n-ペンチル
1-アダマンチル	1-アダマンチル	イソペンチル
1-アダマンチル	1-アダマンチル	n-ヘキシル
1-アダマンチル	1-アダマンチル	2-メチル-1-ペンチル
1-アダマンチル	1-アダマンチル	2, 2-ジエチル-1-エチル
1-アダマンチル	1-アダマンチル	n-ヘプチル
1-アダマンチル	1-アダマンチル	n-オクチル
1-アダマンチル	1-アダマンチル	イソプロピル
1-アダマンチル	1-アダマンチル	sec-ブチル
1-アダマンチル	1-アダマンチル	2-ペンチル
1-アダマンチル	1-アダマンチル	3-ペンチル
1-アダマンチル	1-アダマンチル	2-ヘキシル
1-アダマンチル	1-アダマンチル	3-ヘキシル
1-アダマンチル	1-アダマンチル	tert-ブチル
1-アダマンチル	1-アダマンチル	tert-アミル
1-アダマンチル	1-アダマンチル	1, 1-ジメチルブチル
1-アダマンチル	1-アダマンチル	3-メチル-3-ペンチル
1-アダマンチル	1-アダマンチル	1, 1, 2-トリメチルプロピル
1-アダマンチル	1-アダマンチル	1-アダマンチル
1-アダマンチル	1-アダマンチル	2-メチル-1-アダマンチル
1-アダマンチル	1-アダマンチル	シクロプロピル
1-アダマンチル	1-アダマンチル	シクロペンチル
1-アダマンチル	1-アダマンチル	シクロヘキシル
1-アダマンチル	1-アダマンチル	1-メチルシクロヘキシル
1-アダマンチル	1-アダマンチル	2-メチルシクロヘキシル
1-アダマンチル	1-アダマンチル	2-アダマンチル
1-アダマンチル	1-アダマンチル	1-メチル-2-アダマンチル
1-アダマンチル	1-アダマンチル	2-メチル-2-アダマンチル
1-アダマンチル	1-アダマンチル	フェニル
1-アダマンチル	1-アダマンチル	オルト-トリル
1-アダマンチル	1-アダマンチル	メタ-トリル
1-アダマンチル	1-アダマンチル	パラ-トリル
1-アダマンチル	1-アダマンチル	2, 3-キシリル
1-アダマンチル	1-アダマンチル	2, 4-キシリル
1-アダマンチル	1-アダマンチル	2, 5-キシリル
1-アダマンチル	1-アダマンチル	2, 6-キシリル
1-アダマンチル	1-アダマンチル	3, 4-キシリル
1-アダマンチル	1-アダマンチル	3, 5-キシリル
1-アダマンチル	1-アダマンチル	メシチル

【0131】

【表3-2】

表3-2

R ¹	R ²	R ³
1-アダマンチル	1-アダマンチル	2-tert-ブチルフェニル
1-アダマンチル	1-アダマンチル	3-tert-ブチルフェニル
1-アダマンチル	1-アダマンチル	4-tert-ブチルフェニル
1-アダマンチル	1-アダマンチル	2-エテニルフェニル
1-アダマンチル	1-アダマンチル	3-エテニルフェニル
1-アダマンチル	1-アダマンチル	4-エテニルフェニル
1-アダマンチル	1-アダマンチル	2-ビフェニリル
1-アダマンチル	1-アダマンチル	3-ビフェニリル
1-アダマンチル	1-アダマンチル	4-ビフェニリル
1-アダマンチル	1-アダマンチル	1-ナフチル
1-アダマンチル	1-アダマンチル	2-ナフチル
1-アダマンチル	1-アダマンチル	1, 1'-ビナフタレン-2-イル
1-アダマンチル	1-アダマンチル	2-メトキシフェニル
1-アダマンチル	1-アダマンチル	3-メトキシフェニル
1-アダマンチル	1-アダマンチル	4-メトキシフェニル
1-アダマンチル	1-アダマンチル	2-tert-ブトキシフェニル
1-アダマンチル	1-アダマンチル	3-tert-ブトキシフェニル
1-アダマンチル	1-アダマンチル	4-tert-ブトキシフェニル
1-アダマンチル	1-アダマンチル	2-ジメチルアミノフェニル
1-アダマンチル	1-アダマンチル	3-ジメチルアミノフェニル
1-アダマンチル	1-アダマンチル	4-ジメチルアミノフェニル
1-アダマンチル	1-アダマンチル	2'-ジメチルアミノ-2-ビフェニリル
1-アダマンチル	1-アダマンチル	8-ジメチルアミノ-1-ナフチル
1-アダマンチル	1-アダマンチル	2'-ジメチルアミノ-1, 1'-ビナフタレン-2-イル
1-アダマンチル	1-アダマンチル	ベンジル
1-アダマンチル	1-アダマンチル	1-フェニルエチル
1-アダマンチル	1-アダマンチル	2-フェニルエチル
1-アダマンチル	1-アダマンチル	2-エテニルベンジル
1-アダマンチル	1-アダマンチル	3-エテニルベンジル
1-アダマンチル	1-アダマンチル	4-エテニルベンジル
1-アダマンチル	1-アダマンチル	4-(2-エテニルフェニル)ブチル
1-アダマンチル	1-アダマンチル	4-(3-エテニルフェニル)ブチル
1-アダマンチル	1-アダマンチル	4-(4-エテニルフェニル)ブチル
1-アダマンチル	1-アダマンチル	ビニル
1-アダマンチル	1-アダマンチル	メタリル
1-アダマンチル	1-アダマンチル	1-オクテニル
1-アダマンチル	1-アダマンチル	エチニル
1-アダマンチル	1-アダマンチル	1-プロピニル
1-アダマンチル	1-アダマンチル	1-オクチニル
1-アダマンチル	1-アダマンチル	アリル
1-アダマンチル	1-アダマンチル	2-オクテニル

【0132】

【表4-1】

表4-1

R ¹	R ²	R ³
2-アダマンチル	2-アダマンチル	水素
2-アダマンチル	2-アダマンチル	メチル
2-アダマンチル	2-アダマンチル	エチル
2-アダマンチル	2-アダマンチル	n-プロピル
2-アダマンチル	2-アダマンチル	n-ブチル
2-アダマンチル	2-アダマンチル	イソブチル
2-アダマンチル	2-アダマンチル	n-ペンチル
2-アダマンチル	2-アダマンチル	イソペンチル
2-アダマンチル	2-アダマンチル	n-ヘキシル
2-アダマンチル	2-アダマンチル	2-メチル-1-ペンチル
2-アダマンチル	2-アダマンチル	2, 2-ジエチル-1-エチル
2-アダマンチル	2-アダマンチル	n-ヘプチル
2-アダマンチル	2-アダマンチル	n-オクチル
2-アダマンチル	2-アダマンチル	イソプロピル
2-アダマンチル	2-アダマンチル	sec-ブチル
2-アダマンチル	2-アダマンチル	2-ペンチル
2-アダマンチル	2-アダマンチル	3-ペンチル
2-アダマンチル	2-アダマンチル	2-ヘキシル
2-アダマンチル	2-アダマンチル	3-ヘキシル
2-アダマンチル	2-アダマンチル	tert-ブチル
2-アダマンチル	2-アダマンチル	tert-アミル
2-アダマンチル	2-アダマンチル	1, 1-ジメチルブチル
2-アダマンチル	2-アダマンチル	3-メチル-3-ペンチル
2-アダマンチル	2-アダマンチル	1, 1, 2-トリメチルプロピル
2-アダマンチル	2-アダマンチル	1-アダマンチル
2-アダマンチル	2-アダマンチル	2-メチル-1-アダマンチル
2-アダマンチル	2-アダマンチル	シクロプロピル
2-アダマンチル	2-アダマンチル	シクロペンチル
2-アダマンチル	2-アダマンチル	シクロヘキシル
2-アダマンチル	2-アダマンチル	1-メチルシクロヘキシル
2-アダマンチル	2-アダマンチル	2-メチルシクロヘキシル
2-アダマンチル	2-アダマンチル	2-アダマンチル
2-アダマンチル	2-アダマンチル	1-メチル-2-アダマンチル
2-アダマンチル	2-アダマンチル	2-メチル-2-アダマンチル
2-アダマンチル	2-アダマンチル	フェニル
2-アダマンチル	2-アダマンチル	オルトトリル
2-アダマンチル	2-アダマンチル	メタトリル
2-アダマンチル	2-アダマンチル	パラトリル
2-アダマンチル	2-アダマンチル	2, 3-キシリル
2-アダマンチル	2-アダマンチル	2, 4-キシリル
2-アダマンチル	2-アダマンチル	2, 5-キシリル
2-アダマンチル	2-アダマンチル	2, 6-キシリル
2-アダマンチル	2-アダマンチル	3, 4-キシリル
2-アダマンチル	2-アダマンチル	3, 5-キシリル
2-アダマンチル	2-アダマンチル	メシチル

【0133】

【表4-2】

表4-2

R ¹	R ²	R ³
2-アダマンチル	2-アダマンチル	2-tert-ブチルフェニル
2-アダマンチル	2-アダマンチル	3-tert-ブチルフェニル
2-アダマンチル	2-アダマンチル	4-tert-ブチルフェニル
2-アダマンチル	2-アダマンチル	2-エテニルフェニル
2-アダマンチル	2-アダマンチル	3-エテニルフェニル
2-アダマンチル	2-アダマンチル	4-エテニルフェニル
2-アダマンチル	2-アダマンチル	2-ビフェニリル
2-アダマンチル	2-アダマンチル	3-ビフェニリル
2-アダマンチル	2-アダマンチル	4-ビフェニリル
2-アダマンチル	2-アダマンチル	1-ナフチル
2-アダマンチル	2-アダマンチル	2-ナフチル
2-アダマンチル	2-アダマンチル	1, 1'-ビナフタレン-2-イル
2-アダマンチル	2-アダマンチル	2-メトキシフェニル
2-アダマンチル	2-アダマンチル	3-メトキシフェニル
2-アダマンチル	2-アダマンチル	4-メトキシフェニル
2-アダマンチル	2-アダマンチル	2-tert-ブトキシフェニル
2-アダマンチル	2-アダマンチル	3-tert-ブトキシフェニル
2-アダマンチル	2-アダマンチル	4-tert-ブトキシフェニル
2-アダマンチル	2-アダマンチル	2-ジメチルアミノフェニル
2-アダマンチル	2-アダマンチル	3-ジメチルアミノフェニル
2-アダマンチル	2-アダマンチル	4-ジメチルアミノフェニル
2-アダマンチル	2-アダマンチル	2'-ジメチルアミノ-2-ビフェニリル
2-アダマンチル	2-アダマンチル	8-ジメチルアミノ-1-ナフチル
2-アダマンチル	2-アダマンチル	2'-ジメチルアミノ-1, 1'-ビナフタレン-2-イル
2-アダマンチル	2-アダマンチル	ベンジル
2-アダマンチル	2-アダマンチル	1-フェニルエチル
2-アダマンチル	2-アダマンチル	2-フェニルエチル
2-アダマンチル	2-アダマンチル	2-エテニルベンジル
2-アダマンチル	2-アダマンチル	3-エテニルベンジル
2-アダマンチル	2-アダマンチル	4-エテニルベンジル
2-アダマンチル	2-アダマンチル	4-(2-エテニルフェニル)ブチル
2-アダマンチル	2-アダマンチル	4-(3-エテニルフェニル)ブチル
2-アダマンチル	2-アダマンチル	4-(4-エテニルフェニル)ブチル
2-アダマンチル	2-アダマンチル	ビニル
2-アダマンチル	2-アダマンチル	メタリル
2-アダマンチル	2-アダマンチル	1-オクテニル
2-アダマンチル	2-アダマンチル	エチニル
2-アダマンチル	2-アダマンチル	1-プロピニル
2-アダマンチル	2-アダマンチル	1-オクチニル
2-アダマンチル	2-アダマンチル	アリル
2-アダマンチル	2-アダマンチル	2-オクテニル

【0134】

本発明において出発化合物として用いられる一般式 (IV)



で表されるテトラアリアルポレート化合物の具体的な例を表5～10に例示する。ただし、下記に例示の化合物に限定されるものではない。

【0135】

【表5】

表5

Ar	M
フェニル	リチウム
オルトトリル	リチウム
メタトリル	リチウム
パラトリル	リチウム
2, 3-キシリル	リチウム
2, 4-キシリル	リチウム
2, 5-キシリル	リチウム
2, 6-キシリル	リチウム
3, 4-キシリル	リチウム
3, 5-キシリル	リチウム
メシチル	リチウム
2-tert-ブチルフェニル	リチウム
3-tert-ブチルフェニル	リチウム
4-tert-ブチルフェニル	リチウム
2-メトキシフェニル	リチウム
3-メトキシフェニル	リチウム
4-メトキシフェニル	リチウム
2-tert-ブトキシフェニル	リチウム
3-tert-ブトキシフェニル	リチウム
4-tert-ブトキシフェニル	リチウム

【0136】

【表6】

表6

Ar	M
フェニル	ソディウム
オルトトリル	ソディウム
メタトリル	ソディウム
パラトリル	ソディウム
2, 3-キシリル	ソディウム
2, 4-キシリル	ソディウム
2, 5-キシリル	ソディウム
2, 6-キシリル	ソディウム
3, 4-キシリル	ソディウム
3, 5-キシリル	ソディウム
メシチル	ソディウム
2-tert-ブチルフェニル	ソディウム
3-tert-ブチルフェニル	ソディウム
4-tert-ブチルフェニル	ソディウム
2-メトキシフェニル	ソディウム
3-メトキシフェニル	ソディウム
4-メトキシフェニル	ソディウム
2-tert-ブトキシフェニル	ソディウム
3-tert-ブトキシフェニル	ソディウム
4-tert-ブトキシフェニル	ソディウム

【0137】

【表 7】

表 7

Ar	M
フェニル	ポタジウム
オルトトリル	ポタジウム
メタトリル	ポタジウム
パラトリル	ポタジウム
2, 3-キシリル	ポタジウム
2, 4-キシリル	ポタジウム
2, 5-キシリル	ポタジウム
2, 6-キシリル	ポタジウム
3, 4-キシリル	ポタジウム
3, 5-キシリル	ポタジウム
メシチル	ポタジウム
2-tert-ブチルフェニル	ポタジウム
3-tert-ブチルフェニル	ポタジウム
4-tert-ブチルフェニル	ポタジウム
2-メトキシフェニル	ポタジウム
3-メトキシフェニル	ポタジウム
4-メトキシフェニル	ポタジウム
2-tert-ブトキシフェニル	ポタジウム
3-tert-ブトキシフェニル	ポタジウム
4-tert-ブトキシフェニル	ポタジウム

【0138】

【表 8】

表 8

Ar	M
フェニル	マグネシウムクロライド
オルトトリル	マグネシウムクロライド
メタトリル	マグネシウムクロライド
パラトリル	マグネシウムクロライド
2, 3-キシリル	マグネシウムクロライド
2, 4-キシリル	マグネシウムクロライド
2, 5-キシリル	マグネシウムクロライド
2, 6-キシリル	マグネシウムクロライド
3, 4-キシリル	マグネシウムクロライド
3, 5-キシリル	マグネシウムクロライド
メシチル	マグネシウムクロライド
2-tert-ブチルフェニル	マグネシウムクロライド
3-tert-ブチルフェニル	マグネシウムクロライド
4-tert-ブチルフェニル	マグネシウムクロライド
2-メトキシフェニル	マグネシウムクロライド
3-メトキシフェニル	マグネシウムクロライド
4-メトキシフェニル	マグネシウムクロライド
2-tert-ブトキシフェニル	マグネシウムクロライド
3-tert-ブトキシフェニル	マグネシウムクロライド
4-tert-ブトキシフェニル	マグネシウムクロライド

【0139】

【表 9】

表 9

Ar	M
フェニル	マグネシウムブロマイド
オルトトリル	マグネシウムブロマイド
メタトリル	マグネシウムブロマイド
パラトリル	マグネシウムブロマイド
2, 3-キシリル	マグネシウムブロマイド
2, 4-キシリル	マグネシウムブロマイド
2, 5-キシリル	マグネシウムブロマイド
2, 6-キシリル	マグネシウムブロマイド
3, 4-キシリル	マグネシウムブロマイド
3, 5-キシリル	マグネシウムブロマイド
メシチル	マグネシウムブロマイド
2-tert-ブチルフェニル	マグネシウムブロマイド
3-tert-ブチルフェニル	マグネシウムブロマイド
4-tert-ブチルフェニル	マグネシウムブロマイド
2-メトキシフェニル	マグネシウムブロマイド
3-メトキシフェニル	マグネシウムブロマイド
4-メトキシフェニル	マグネシウムブロマイド
2-tert-ブトキシフェニル	マグネシウムブロマイド
3-tert-ブトキシフェニル	マグネシウムブロマイド
4-tert-ブトキシフェニル	マグネシウムブロマイド

【0140】

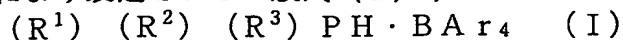
【表 10】

表 10

Ar	M
フェニル	カルシウムクロライド
オルトトリル	カルシウムクロライド
メタトリル	カルシウムクロライド
パラトリル	カルシウムクロライド
2, 3-キシリル	カルシウムクロライド
2, 4-キシリル	カルシウムクロライド
2, 5-キシリル	カルシウムクロライド
2, 6-キシリル	カルシウムクロライド
3, 4-キシリル	カルシウムクロライド
3, 5-キシリル	カルシウムクロライド
メシチル	カルシウムクロライド
2-tert-ブチルフェニル	カルシウムクロライド
3-tert-ブチルフェニル	カルシウムクロライド
4-tert-ブチルフェニル	カルシウムクロライド
2-メトキシフェニル	カルシウムクロライド
3-メトキシフェニル	カルシウムクロライド
4-メトキシフェニル	カルシウムクロライド
2-tert-ブトキシフェニル	カルシウムクロライド
3-tert-ブトキシフェニル	カルシウムクロライド
4-tert-ブトキシフェニル	カルシウムクロライド

【0141】

本発明により製造される一般式 (I) ;



で表される新規なホスホニウムボレート化合物の具体的な例を表 11 ~ 18 に例示する。
ただし、下記に例示の化合物に限定されるものではない。

【0142】

【表 11-1】

表 11-1

R ¹	R ²	R ³	Ar	融点℃(分解温度)
tert-ブチル	tert-ブチル	水素	フェニル	
tert-ブチル	tert-ブチル	メチル	フェニル	192-196
tert-ブチル	tert-ブチル	エチル	フェニル	174-188
tert-ブチル	tert-ブチル	n-プロピル	フェニル	
tert-ブチル	tert-ブチル	n-ブチル	フェニル	156-162
tert-ブチル	tert-ブチル	イソブチル	フェニル	
tert-ブチル	tert-ブチル	n-ペンチル	フェニル	
tert-ブチル	tert-ブチル	イソペンチル	フェニル	
tert-ブチル	tert-ブチル	n-ヘキシル	フェニル	
tert-ブチル	tert-ブチル	2-メチル-1-ペンチル	フェニル	
tert-ブチル	tert-ブチル	2,2-ジエチル-1-エチル	フェニル	
tert-ブチル	tert-ブチル	n-ヘプチル	フェニル	
tert-ブチル	tert-ブチル	n-オクチル	フェニル	108-113
tert-ブチル	tert-ブチル	イソプロピル	フェニル	
tert-ブチル	tert-ブチル	sec-ブチル	フェニル	184-187
tert-ブチル	tert-ブチル	2-ペンチル	フェニル	
tert-ブチル	tert-ブチル	3-ペンチル	フェニル	
tert-ブチル	tert-ブチル	2-ヘキシル	フェニル	
tert-ブチル	tert-ブチル	3-ヘキシル	フェニル	
tert-ブチル	tert-ブチル	tert-アミル	フェニル	
tert-ブチル	tert-ブチル	1,1-ジメチルブチル	フェニル	
tert-ブチル	tert-ブチル	3-メチル-3-ペンチル	フェニル	
tert-ブチル	tert-ブチル	1,1,2-トリメチルプロピル	フェニル	
tert-ブチル	tert-ブチル	1-アダマンチル	フェニル	
tert-ブチル	tert-ブチル	2-メチル-1-アダマンチル	フェニル	
tert-ブチル	tert-ブチル	シクロプロピル	フェニル	
tert-ブチル	tert-ブチル	シクロペンチル	フェニル	
tert-ブチル	tert-ブチル	シクロヘキシル	フェニル	171-178
tert-ブチル	tert-ブチル	1-メチルシクロヘキシル	フェニル	
tert-ブチル	tert-ブチル	2-メチルシクロヘキシル	フェニル	
tert-ブチル	tert-ブチル	2-アダマンチル	フェニル	
tert-ブチル	tert-ブチル	1-メチル-2-アダマンチル	フェニル	

【0143】

【表 11-2】

表 11-2

R ¹	R ²	R ³	Ar	融点℃(分解温度)
tert-ブチル	tert-ブチル	2-メチル-2-アダマンチル	フェニル	
tert-ブチル	tert-ブチル	フェニル	フェニル	135-140
tert-ブチル	tert-ブチル	オルトトリル	フェニル	
tert-ブチル	tert-ブチル	メタトリル	フェニル	
tert-ブチル	tert-ブチル	パラトリル	フェニル	
tert-ブチル	tert-ブチル	2, 3-キシリル	フェニル	
tert-ブチル	tert-ブチル	2, 4-キシリル	フェニル	
tert-ブチル	tert-ブチル	2, 5-キシリル	フェニル	
tert-ブチル	tert-ブチル	2, 6-キシリル	フェニル	
tert-ブチル	tert-ブチル	3, 4-キシリル	フェニル	
tert-ブチル	tert-ブチル	3, 5-キシリル	フェニル	
tert-ブチル	tert-ブチル	メシチル	フェニル	
tert-ブチル	tert-ブチル	2-tert-ブチルフェニル	フェニル	
tert-ブチル	tert-ブチル	3-tert-ブチルフェニル	フェニル	
tert-ブチル	tert-ブチル	4-tert-ブチルフェニル	フェニル	
tert-ブチル	tert-ブチル	2-エテニルフェニル	フェニル	
tert-ブチル	tert-ブチル	3-エテニルフェニル	フェニル	
tert-ブチル	tert-ブチル	4-エテニルフェニル	フェニル	
tert-ブチル	tert-ブチル	2-ビフェニリル	フェニル	163-174
tert-ブチル	tert-ブチル	3-ビフェニリル	フェニル	
tert-ブチル	tert-ブチル	4-ビフェニリル	フェニル	
tert-ブチル	tert-ブチル	1-ナフチル	フェニル	165-174
tert-ブチル	tert-ブチル	2-ナフチル	フェニル	
tert-ブチル	tert-ブチル	1, 1'-ビナフタレン-2-イル	フェニル	
tert-ブチル	tert-ブチル	2-メトキシフェニル	フェニル	
tert-ブチル	tert-ブチル	3-メトキシフェニル	フェニル	
tert-ブチル	tert-ブチル	4-メトキシフェニル	フェニル	
tert-ブチル	tert-ブチル	2-tert-ブトキシフェニル	フェニル	
tert-ブチル	tert-ブチル	3-tert-ブトキシフェニル	フェニル	
tert-ブチル	tert-ブチル	4-tert-ブトキシフェニル	フェニル	

【0144】

【表11-3】

表11-3

R ¹	R ²	R ³	Ar	融点℃(分解温度)
tert-ブチル	tert-ブチル	2-ジメチルアミノフェニル	フェニル	
tert-ブチル	tert-ブチル	3-ジメチルアミノフェニル	フェニル	
tert-ブチル	tert-ブチル	4-ジメチルアミノフェニル	フェニル	
tert-ブチル	tert-ブチル	2'-ジメチルアミノ-2-ピフェニリル	フェニル	
tert-ブチル	tert-ブチル	8-ジメチルアミノ-1-ナフチル	フェニル	
tert-ブチル	tert-ブチル	2'-ジメチルアミノ-1, 1'-ビナフタレン-2-イル	フェニル	
tert-ブチル	tert-ブチル	ベンジル	フェニル	149-158
tert-ブチル	tert-ブチル	1-フェニルエチル	フェニル	
tert-ブチル	tert-ブチル	2-フェニルエチル	フェニル	
tert-ブチル	tert-ブチル	2-エテニルベンジル	フェニル	
tert-ブチル	tert-ブチル	3-エテニルベンジル	フェニル	
tert-ブチル	tert-ブチル	4-エテニルベンジル	フェニル	122-132
tert-ブチル	tert-ブチル	4-(2-エテニルフェニル) ブチル	フェニル	
tert-ブチル	tert-ブチル	4-(3-エテニルフェニル) ブチル	フェニル	
tert-ブチル	tert-ブチル	4-(4-エテニルフェニル) ブチル	フェニル	
tert-ブチル	tert-ブチル	ビニル	フェニル	253-261
tert-ブチル	tert-ブチル	メタリル	フェニル	
tert-ブチル	tert-ブチル	1-オクテニル	フェニル	
tert-ブチル	tert-ブチル	エチニル	フェニル	
tert-ブチル	tert-ブチル	1-プロピニル	フェニル	
tert-ブチル	tert-ブチル	1-オクチニル	フェニル	
tert-ブチル	tert-ブチル	アリル	フェニル	148-160
tert-ブチル	tert-ブチル	2-オクテニル	フェニル	
イソプロピル	イソプロピル	イソプロピル	フェニル	194-214

【0145】

【表12-1】

表12-1

R ¹	R ²	R ³	Ar	融点℃(分解温度)
tert-アミル	tert-アミル	水素	フェニル	
tert-アミル	tert-アミル	メチル	フェニル	
tert-アミル	tert-アミル	エチル	フェニル	
tert-アミル	tert-アミル	n-プロピル	フェニル	
tert-アミル	tert-アミル	n-ブチル	フェニル	
tert-アミル	tert-アミル	イソブチル	フェニル	
tert-アミル	tert-アミル	n-ペンチル	フェニル	
tert-アミル	tert-アミル	イソペンチル	フェニル	
tert-アミル	tert-アミル	n-ヘキシル	フェニル	
tert-アミル	tert-アミル	2-メチル-1-ペンチル	フェニル	
tert-アミル	tert-アミル	2, 2-ジエチル-1-エチル	フェニル	
tert-アミル	tert-アミル	n-ヘプチル	フェニル	
tert-アミル	tert-アミル	n-オクチル	フェニル	
tert-アミル	tert-アミル	イソプロピル	フェニル	
tert-アミル	tert-アミル	sec-ブチル	フェニル	
tert-アミル	tert-アミル	2-ペンチル	フェニル	
tert-アミル	tert-アミル	3-ペンチル	フェニル	
tert-アミル	tert-アミル	2-ヘキシル	フェニル	
tert-アミル	tert-アミル	3-ヘキシル	フェニル	
tert-アミル	tert-アミル	tert-ブチル	フェニル	
tert-アミル	tert-アミル	tert-アミル	フェニル	
tert-アミル	tert-アミル	1, 1-ジメチルブチル	フェニル	
tert-アミル	tert-アミル	3-メチル-3-ペンチル	フェニル	
tert-アミル	tert-アミル	1, 1, 2-トリメチルプロピル	フェニル	
tert-アミル	tert-アミル	1-アダマンチル	フェニル	
tert-アミル	tert-アミル	2-メチル-1-アダマンチル	フェニル	
tert-アミル	tert-アミル	シクロプロピル	フェニル	
tert-アミル	tert-アミル	シクロペンチル	フェニル	
tert-アミル	tert-アミル	シクロヘキシル	フェニル	
tert-アミル	tert-アミル	1-メチルシクロヘキシル	フェニル	
tert-アミル	tert-アミル	2-メチルシクロヘキシル	フェニル	
tert-アミル	tert-アミル	2-アダマンチル	フェニル	
tert-アミル	tert-アミル	1-メチル-2-アダマンチル	フェニル	
tert-アミル	tert-アミル	2-メチル-2-アダマンチル	フェニル	

【0146】

【表12-2】

表12-2

R ¹	R ²	R ³	Ar	融点℃(分解温度)
tert-アミル	tert-アミル	フェニル	フェニル	
tert-アミル	tert-アミル	オルトトリル	フェニル	
tert-アミル	tert-アミル	メタトリル	フェニル	
tert-アミル	tert-アミル	パラトリル	フェニル	
tert-アミル	tert-アミル	2, 3-キシリル	フェニル	
tert-アミル	tert-アミル	2, 4-キシリル	フェニル	
tert-アミル	tert-アミル	2, 5-キシリル	フェニル	
tert-アミル	tert-アミル	2, 6-キシリル	フェニル	
tert-アミル	tert-アミル	3, 4-キシリル	フェニル	
tert-アミル	tert-アミル	3, 5-キシリル	フェニル	
tert-アミル	tert-アミル	メシチル	フェニル	
tert-アミル	tert-アミル	2-tert-ブチルフェニル	フェニル	
tert-アミル	tert-アミル	3-tert-ブチルフェニル	フェニル	
tert-アミル	tert-アミル	4-tert-ブチルフェニル	フェニル	
tert-アミル	tert-アミル	2-エテニルフェニル	フェニル	
tert-アミル	tert-アミル	3-エテニルフェニル	フェニル	
tert-アミル	tert-アミル	4-エテニルフェニル	フェニル	
tert-アミル	tert-アミル	2-ビフェニリル	フェニル	
tert-アミル	tert-アミル	3-ビフェニリル	フェニル	
tert-アミル	tert-アミル	4-ビフェニリル	フェニル	
tert-アミル	tert-アミル	1-ナフチル	フェニル	
tert-アミル	tert-アミル	2-ナフチル	フェニル	
tert-アミル	tert-アミル	1, 1'-ビナフタレン-2-イル	フェニル	
tert-アミル	tert-アミル	2-メトキシフェニル	フェニル	
tert-アミル	tert-アミル	3-メトキシフェニル	フェニル	
tert-アミル	tert-アミル	4-メトキシフェニル	フェニル	
tert-アミル	tert-アミル	2-tert-ブトキシフェニル	フェニル	
tert-アミル	tert-アミル	3-tert-ブトキシフェニル	フェニル	
tert-アミル	tert-アミル	4-tert-ブトキシフェニル	フェニル	
tert-アミル	tert-アミル	2-ジメチルアミノフェニル	フェニル	

【0147】

【表12-3】

表12-3

R ¹	R ²	R ³	Ar	融点℃(分解温度)
tert-アミル	tert-アミル	3-ジメチルアミノフェニル	フェニル	
tert-アミル	tert-アミル	4-ジメチルアミノフェニル	フェニル	
tert-アミル	tert-アミル	2'-ジメチルアミノ-2-ピフェニル	フェニル	
tert-アミル	tert-アミル	8-ジメチルアミノ-1-ナフチル	フェニル	
tert-アミル	tert-アミル	2'-ジメチルアミノ-1, 1'-ビナフタレン-2-イル	フェニル	
tert-アミル	tert-アミル	ベンジル	フェニル	
tert-アミル	tert-アミル	1-フェニルエチル	フェニル	
tert-アミル	tert-アミル	2-フェニルエチル	フェニル	
tert-アミル	tert-アミル	2-エテニルベンジル	フェニル	
tert-アミル	tert-アミル	3-エテニルベンジル	フェニル	
tert-アミル	tert-アミル	4-エテニルベンジル	フェニル	
tert-アミル	tert-アミル	4-(2-エテニルフェニル) ブチル	フェニル	
tert-アミル	tert-アミル	4-(3-エテニルフェニル) ブチル	フェニル	
tert-アミル	tert-アミル	4-(4-エテニルフェニル) ブチル	フェニル	
tert-アミル	tert-アミル	ビニル	フェニル	
tert-アミル	tert-アミル	メタリル	フェニル	
tert-アミル	tert-アミル	1-オクテニル	フェニル	
tert-アミル	tert-アミル	エチニル	フェニル	
tert-アミル	tert-アミル	1-プロピニル	フェニル	
tert-アミル	tert-アミル	1-オクチニル	フェニル	
tert-アミル	tert-アミル	アリル	フェニル	
tert-アミル	tert-アミル	2-オクテニル	フェニル	

【0148】

【表 13-1】

表 13-1

R ¹	R ²	R ³	Ar	融点℃(分解温度)
1-アダマンチル	1-アダマンチル	水素	フェニル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	メチル	フェニル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	エチル	フェニル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	n-プロピル	フェニル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	n-ブチル	フェニル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	イソブチル	フェニル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	n-ペンチル	フェニル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	イソペンチル	フェニル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	n-ヘキシル	フェニル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	2-メチル-1-ペンチル	フェニル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	2, 2-ジエチル-1-エチル	フェニル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	n-ヘプチル	フェニル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	n-オクチル	フェニル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	イソプロピル	フェニル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	sec-ブチル	フェニル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	2-ペンチル	フェニル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	3-ペンチル	フェニル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	2-ヘキシル	フェニル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	3-ヘキシル	フェニル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	tert-ブチル	フェニル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	tert-アミル	フェニル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	1, 1-ジメチルブチル	フェニル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	3-メチル-3-ペンチル	フェニル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	1, 1, 2-トリメチルプロピル	フェニル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	1-アダマンチル	フェニル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	2-メチル-1-アダマンチル	フェニル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	シクロプロピル	フェニル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	シクロペンチル	フェニル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	シクロヘキシル	フェニル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	1-メチルシクロヘキシル	フェニル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	2-メチルシクロヘキシル	フェニル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	2-アダマンチル	フェニル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	1-メチル-2-アダマンチル	フェニル	

【0149】

【表13-2】

表13-2

R ¹	R ²	R ³	Ar	融点℃(分解温度)
1-アダマンチル	1-アダマンチル	2-メチル-2-アダマンチル	フェニル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	フェニル	フェニル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	オルトトリル	フェニル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	メタトリル	フェニル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	パラトリル	フェニル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	2, 3-キシリル	フェニル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	2, 4-キシリル	フェニル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	2, 5-キシリル	フェニル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	2, 6-キシリル	フェニル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	3, 4-キシリル	フェニル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	3, 5-キシリル	フェニル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	メシチル	フェニル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	2-tert-ブチルフェニル	フェニル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	3-tert-ブチルフェニル	フェニル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	4-tert-ブチルフェニル	フェニル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	2-エテニルフェニル	フェニル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	3-エテニルフェニル	フェニル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	4-エテニルフェニル	フェニル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	2-ビフェニリル	フェニル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	3-ビフェニリル	フェニル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	4-ビフェニリル	フェニル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	1-ナフチル	フェニル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	2-ナフチル	フェニル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	1, 1'-ビナフタレン-2-イル	フェニル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	2-メトキシフェニル	フェニル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	3-メトキシフェニル	フェニル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	4-メトキシフェニル	フェニル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	2-tert-ブトキシフェニル	フェニル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	3-tert-ブトキシフェニル	フェニル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	4-tert-ブトキシフェニル	フェニル	

【0150】

【表 13-3】

表 13-3

R ¹	R ²	R ³	Ar	融点℃(分解温度)
1-アダマンチル	1-アダマンチル	2-ジメチルアミノフェニル	フェニル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	3-ジメチルアミノフェニル	フェニル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	4-ジメチルアミノフェニル	フェニル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	2'-ジメチルアミノ-2-ピフェニル	フェニル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	8-ジメチルアミノ-1-ナフチル	フェニル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	2'-ジメチルアミノ-1, 1'-ビナフタレン-2-イル	フェニル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	ベンジル	フェニル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	1-フェニルエチル	フェニル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	2-フェニルエチル	フェニル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	2-エテニルベンジル	フェニル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	3-エテニルベンジル	フェニル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	4-エテニルベンジル	フェニル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	4-(2-エテニルフェニル) プチル	フェニル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	4-(3-エテニルフェニル) プチル	フェニル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	4-(4-エテニルフェニル) プチル	フェニル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	ビニル	フェニル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	メタリル	フェニル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	1-オクテニル	フェニル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	エチニル	フェニル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	1-プロピニル	フェニル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	1-オクチニル	フェニル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	アリル	フェニル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	2-オクテニル	フェニル	

【0151】

【表 14-1】

表 14-1

R ¹	R ²	R ³	Ar	融点℃(分解温度)
2-アダマンチル	2-アダマンチル	水素	フェニル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	メチル	フェニル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	エチル	フェニル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	n-プロピル	フェニル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	n-ブチル	フェニル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	イソブチル	フェニル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	n-ペンチル	フェニル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	イソペンチル	フェニル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	n-ヘキシル	フェニル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	2-メチル-1-ペンチル	フェニル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	2, 2-ジエチル-1-エチル	フェニル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	n-ヘプチル	フェニル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	n-オクチル	フェニル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	イソプロピル	フェニル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	sec-ブチル	フェニル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	2-ペンチル	フェニル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	3-ペンチル	フェニル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	2-ヘキシル	フェニル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	3-ヘキシル	フェニル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	tert-ブチル	フェニル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	tert-アミル	フェニル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	1, 1-ジメチルブチル	フェニル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	3-メチル-3-ペンチル	フェニル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	1, 1, 2-トリメチルプロピル	フェニル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	1-アダマンチル	フェニル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	2-メチル-1-アダマンチル	フェニル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	シクロプロピル	フェニル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	シクロペンチル	フェニル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	シクロヘキシル	フェニル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	1-メチルシクロヘキシル	フェニル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	2-メチルシクロヘキシル	フェニル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	2-アダマンチル	フェニル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	1-メチル-2-アダマンチル	フェニル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	2-メチル-2-アダマンチル	フェニル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	フェニル	フェニル	

【0152】

【表14-2】

表14-2

R ¹	R ²	R ³	Ar	融点℃(分解温度)
2-アダマンチル	2-アダマンチル	オルトトリル	フェニル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	メタトリル	フェニル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	パラトリル	フェニル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	2, 3-キシリル	フェニル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	2, 4-キシリル	フェニル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	2, 5-キシリル	フェニル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	2, 6-キシリル	フェニル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	3, 4-キシリル	フェニル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	3, 5-キシリル	フェニル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	メシチル	フェニル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	2-tert-ブチルフェニル	フェニル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	3-tert-ブチルフェニル	フェニル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	4-tert-ブチルフェニル	フェニル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	2-エテニルフェニル	フェニル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	3-エテニルフェニル	フェニル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	4-エテニルフェニル	フェニル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	2-ビフェニリル	フェニル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	3-ビフェニリル	フェニル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	4-ビフェニリル	フェニル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	1-ナフチル	フェニル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	2-ナフチル	フェニル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	1, 1'-ビナフタレン-2-イル	フェニル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	2-メトキシフェニル	フェニル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	3-メトキシフェニル	フェニル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	4-メトキシフェニル	フェニル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	2-tert-ブトキシフェニル	フェニル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	3-tert-ブトキシフェニル	フェニル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	4-tert-ブトキシフェニル	フェニル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	2-ジメチルアミノフェニル	フェニル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	3-ジメチルアミノフェニル	フェニル	

【0153】

【表14-3】

表14-3

R ¹	R ²	R ³	Ar	融点℃(分解温度)
2-アダマンチル	2-アダマンチル	4-ジメチルアミノフェニル	フェニル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	2'-ジメチルアミノ-2-ビフェニリル	フェニル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	8-ジメチルアミノ-1-ナフチル	フェニル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	2'-ジメチルアミノ-1, 1'-ビナフタレン-2-イル	フェニル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	ベンジル	フェニル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	1-フェニルエチル	フェニル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	2-フェニルエチル	フェニル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	2-エテニルベンジル	フェニル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	3-エテニルベンジル	フェニル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	4-エテニルベンジル	フェニル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	4-(2-エテニルフェニル) ブチル	フェニル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	4-(3-エテニルフェニル) ブチル	フェニル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	4-(4-エテニルフェニル) ブチル	フェニル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	ビニル	フェニル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	メタリル	フェニル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	1-オクテニル	フェニル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	エチニル	フェニル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	1-プロピニル	フェニル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	1-オクチニル	フェニル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	アリル	フェニル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	2-オクテニル	フェニル	

【0154】

【表15-1】

表15-1

R ¹	R ²	R ³	Ar	融点℃(分解温度)
tert-ブチル	tert-ブチル	水素	パラトリル	
tert-ブチル	tert-ブチル	メチル	パラトリル	157-166
tert-ブチル	tert-ブチル	エチル	パラトリル	
tert-ブチル	tert-ブチル	n-プロピル	パラトリル	
tert-ブチル	tert-ブチル	n-ブチル	パラトリル	
tert-ブチル	tert-ブチル	イソブチル	パラトリル	
tert-ブチル	tert-ブチル	n-ペンチル	パラトリル	
tert-ブチル	tert-ブチル	イソペンチル	パラトリル	
tert-ブチル	tert-ブチル	n-ヘキシル	パラトリル	
tert-ブチル	tert-ブチル	2-メチル-1-ペンチル	パラトリル	
tert-ブチル	tert-ブチル	2, 2-ジエチル-1-エチル	パラトリル	
tert-ブチル	tert-ブチル	n-ヘプチル	パラトリル	
tert-ブチル	tert-ブチル	n-オクチル	パラトリル	
tert-ブチル	tert-ブチル	イソプロピル	パラトリル	
tert-ブチル	tert-ブチル	sec-ブチル	パラトリル	
tert-ブチル	tert-ブチル	2-ペンチル	パラトリル	
tert-ブチル	tert-ブチル	3-ペンチル	パラトリル	
tert-ブチル	tert-ブチル	2-ヘキシル	パラトリル	
tert-ブチル	tert-ブチル	3-ヘキシル	パラトリル	
tert-ブチル	tert-ブチル	tert-ブチル	パラトリル	179-201
tert-ブチル	tert-ブチル	tert-アミル	パラトリル	
tert-ブチル	tert-ブチル	1, 1-ジメチルブチル	パラトリル	
tert-ブチル	tert-ブチル	3-メチル-3-ペンチル	パラトリル	
tert-ブチル	tert-ブチル	1, 1, 2-トリメチルプロピル	パラトリル	
tert-ブチル	tert-ブチル	1-アダマンチル	パラトリル	
tert-ブチル	tert-ブチル	2-メチル-1-アダマンチル	パラトリル	
tert-ブチル	tert-ブチル	シクロプロピル	パラトリル	
tert-ブチル	tert-ブチル	シクロペンチル	パラトリル	
tert-ブチル	tert-ブチル	シクロヘキシル	パラトリル	
tert-ブチル	tert-ブチル	1-メチルシクロヘキシル	パラトリル	
tert-ブチル	tert-ブチル	2-メチルシクロヘキシル	パラトリル	
tert-ブチル	tert-ブチル	2-アダマンチル	パラトリル	
tert-ブチル	tert-ブチル	1-メチル-2-アダマンチル	パラトリル	
tert-ブチル	tert-ブチル	2-メチル-2-アダマンチル	パラトリル	
tert-ブチル	tert-ブチル	フェニル	パラトリル	

【0155】

【表 15-2】

表 15-2

R ¹	R ²	R ³	Ar	融点℃(分解温度)
tert-ブチル	tert-ブチル	オルトトリル	パラトリル	
tert-ブチル	tert-ブチル	メタトリル	パラトリル	
tert-ブチル	tert-ブチル	パラトリル	パラトリル	
tert-ブチル	tert-ブチル	2, 3-キシリル	パラトリル	
tert-ブチル	tert-ブチル	2, 4-キシリル	パラトリル	
tert-ブチル	tert-ブチル	2, 5-キシリル	パラトリル	
tert-ブチル	tert-ブチル	2, 6-キシリル	パラトリル	
tert-ブチル	tert-ブチル	3, 4-キシリル	パラトリル	
tert-ブチル	tert-ブチル	3, 5-キシリル	パラトリル	
tert-ブチル	tert-ブチル	メシチル	パラトリル	
tert-ブチル	tert-ブチル	2-tert-ブチルフェニル	パラトリル	
tert-ブチル	tert-ブチル	3-tert-ブチルフェニル	パラトリル	
tert-ブチル	tert-ブチル	4-tert-ブチルフェニル	パラトリル	
tert-ブチル	tert-ブチル	2-エテニルフェニル	パラトリル	
tert-ブチル	tert-ブチル	3-エテニルフェニル	パラトリル	
tert-ブチル	tert-ブチル	4-エテニルフェニル	パラトリル	
tert-ブチル	tert-ブチル	2-ビフェニリル	パラトリル	
tert-ブチル	tert-ブチル	3-ビフェニリル	パラトリル	
tert-ブチル	tert-ブチル	4-ビフェニリル	パラトリル	
tert-ブチル	tert-ブチル	1-ナフチル	パラトリル	
tert-ブチル	tert-ブチル	2-ナフチル	パラトリル	
tert-ブチル	tert-ブチル	1, 1'-ビナフタレン-2-イル	パラトリル	
tert-ブチル	tert-ブチル	2-メトキシフェニル	パラトリル	
tert-ブチル	tert-ブチル	3-メトキシフェニル	パラトリル	
tert-ブチル	tert-ブチル	4-メトキシフェニル	パラトリル	
tert-ブチル	tert-ブチル	2-tert-ブトキシフェニル	パラトリル	
tert-ブチル	tert-ブチル	3-tert-ブトキシフェニル	パラトリル	
tert-ブチル	tert-ブチル	4-tert-ブトキシフェニル	パラトリル	
tert-ブチル	tert-ブチル	2-ジメチルアミノフェニル	パラトリル	
tert-ブチル	tert-ブチル	3-ジメチルアミノフェニル	パラトリル	

【0156】

【表15-3】

表15-3

R ¹	R ²	R ³	Ar	融点℃(分解温度)
tert-ブチル	tert-ブチル	4-ジメチルアミノフェニル	パラトリル	
tert-ブチル	tert-ブチル	2'-ジメチルアミノ-2-ビフェニル	パラトリル	
tert-ブチル	tert-ブチル	8-ジメチルアミノ-1-ナフチル	パラトリル	
tert-ブチル	tert-ブチル	2'-ジメチルアミノ-1, 1'-ビナフタレン-2-イル	パラトリル	
tert-ブチル	tert-ブチル	ベンジル	パラトリル	
tert-ブチル	tert-ブチル	1-フェニルエチル	パラトリル	
tert-ブチル	tert-ブチル	2-フェニルエチル	パラトリル	
tert-ブチル	tert-ブチル	2-エテニルベンジル	パラトリル	
tert-ブチル	tert-ブチル	3-エテニルベンジル	パラトリル	
tert-ブチル	tert-ブチル	4-エテニルベンジル	パラトリル	
tert-ブチル	tert-ブチル	4-(2-エテニルフェニル) ブチル	パラトリル	
tert-ブチル	tert-ブチル	4-(3-エテニルフェニル) ブチル	パラトリル	
tert-ブチル	tert-ブチル	4-(4-エテニルフェニル) ブチル	パラトリル	
tert-ブチル	tert-ブチル	ビニル	パラトリル	
tert-ブチル	tert-ブチル	メタリル	パラトリル	
tert-ブチル	tert-ブチル	1-オクテニル	パラトリル	
tert-ブチル	tert-ブチル	エチニル	パラトリル	
tert-ブチル	tert-ブチル	1-プロピニル	パラトリル	
tert-ブチル	tert-ブチル	1-オクチニル	パラトリル	
tert-ブチル	tert-ブチル	アリル	パラトリル	
tert-ブチル	tert-ブチル	2-オクテニル	パラトリル	
イソプロピル	イソプロピル	イソプロピル	パラトリル	
シクロヘキシル	シクロヘキシル	シクロヘキシル	パラトリル	129-131

【0157】

【表16-1】

表16-1

R ¹	R ²	R ³	Ar	融点℃(分解温度)
tert-アミル	tert-アミル	水素	パラトリル	
tert-アミル	tert-アミル	メチル	パラトリル	
tert-アミル	tert-アミル	エチル	パラトリル	
tert-アミル	tert-アミル	n-プロピル	パラトリル	
tert-アミル	tert-アミル	n-ブチル	パラトリル	
tert-アミル	tert-アミル	イソブチル	パラトリル	
tert-アミル	tert-アミル	n-ペンチル	パラトリル	
tert-アミル	tert-アミル	イソペンチル	パラトリル	
tert-アミル	tert-アミル	n-ヘキシル	パラトリル	
tert-アミル	tert-アミル	2-メチル-1-ペンチル	パラトリル	
tert-アミル	tert-アミル	2,2-ジエチル-1-エチル	パラトリル	
tert-アミル	tert-アミル	n-ヘプチル	パラトリル	
tert-アミル	tert-アミル	n-オクチル	パラトリル	
tert-アミル	tert-アミル	イソプロピル	パラトリル	
tert-アミル	tert-アミル	sec-ブチル	パラトリル	
tert-アミル	tert-アミル	2-ペンチル	パラトリル	
tert-アミル	tert-アミル	3-ペンチル	パラトリル	
tert-アミル	tert-アミル	2-ヘキシル	パラトリル	
tert-アミル	tert-アミル	3-ヘキシル	パラトリル	
tert-アミル	tert-アミル	tert-ブチル	パラトリル	
tert-アミル	tert-アミル	tert-アミル	パラトリル	
tert-アミル	tert-アミル	1,1-ジメチルブチル	パラトリル	
tert-アミル	tert-アミル	3-メチル-3-ペンチル	パラトリル	
tert-アミル	tert-アミル	1,1,2-トリメチルプロピル	パラトリル	
tert-アミル	tert-アミル	1-アダマンチル	パラトリル	
tert-アミル	tert-アミル	2-メチル-1-アダマンチル	パラトリル	
tert-アミル	tert-アミル	シクロプロピル	パラトリル	
tert-アミル	tert-アミル	シクロペンチル	パラトリル	
tert-アミル	tert-アミル	シクロヘキシル	パラトリル	
tert-アミル	tert-アミル	1-メチルシクロヘキシル	パラトリル	
tert-アミル	tert-アミル	2-メチルシクロヘキシル	パラトリル	
tert-アミル	tert-アミル	2-アダマンチル	パラトリル	
tert-アミル	tert-アミル	1-メチル-2-アダマンチル	パラトリル	
tert-アミル	tert-アミル	2-メチル-2-アダマンチル	パラトリル	
tert-アミル	tert-アミル	フェニル	パラトリル	

【0158】

【表16-2】

表16-2

R ¹	R ²	R ³	Ar	融点℃(分解温度)
tert-アミル	tert-アミル	オルトトリル	パラトリル	
tert-アミル	tert-アミル	メタトリル	パラトリル	
tert-アミル	tert-アミル	パラトリル	パラトリル	
tert-アミル	tert-アミル	2, 3-キシリル	パラトリル	
tert-アミル	tert-アミル	2, 4-キシリル	パラトリル	
tert-アミル	tert-アミル	2, 5-キシリル	パラトリル	
tert-アミル	tert-アミル	2, 6-キシリル	パラトリル	
tert-アミル	tert-アミル	3, 4-キシリル	パラトリル	
tert-アミル	tert-アミル	3, 5-キシリル	パラトリル	
tert-アミル	tert-アミル	メシチル	パラトリル	
tert-アミル	tert-アミル	2-tert-ブチルフェニル	パラトリル	
tert-アミル	tert-アミル	3-tert-ブチルフェニル	パラトリル	
tert-アミル	tert-アミル	4-tert-ブチルフェニル	パラトリル	
tert-アミル	tert-アミル	2-エテニルフェニル	パラトリル	
tert-アミル	tert-アミル	3-エテニルフェニル	パラトリル	
tert-アミル	tert-アミル	4-エテニルフェニル	パラトリル	
tert-アミル	tert-アミル	2-ビフェニリル	パラトリル	
tert-アミル	tert-アミル	3-ビフェニリル	パラトリル	
tert-アミル	tert-アミル	4-ビフェニリル	パラトリル	
tert-アミル	tert-アミル	1-ナフチル	パラトリル	
tert-アミル	tert-アミル	2-ナフチル	パラトリル	
tert-アミル	tert-アミル	1, 1'-ビナフタレン-2-イル	パラトリル	
tert-アミル	tert-アミル	2-メトキシフェニル	パラトリル	
tert-アミル	tert-アミル	3-メトキシフェニル	パラトリル	
tert-アミル	tert-アミル	4-メトキシフェニル	パラトリル	
tert-アミル	tert-アミル	2-tert-ブトキシフェニル	パラトリル	
tert-アミル	tert-アミル	3-tert-ブトキシフェニル	パラトリル	
tert-アミル	tert-アミル	4-tert-ブトキシフェニル	パラトリル	
tert-アミル	tert-アミル	2-ジメチルアミノフェニル	パラトリル	
tert-アミル	tert-アミル	3-ジメチルアミノフェニル	パラトリル	

【0159】

【表16-3】

表16-3

R ¹	R ²	R ³	Ar	融点°C(分解温度)
tert-アミル	tert-アミル	4-ジメチルアミノフェニル	パラートリル	
tert-アミル	tert-アミル	2'-ジメチルアミノ-2-ピフェニル	パラートリル	
tert-アミル	tert-アミル	8-ジメチルアミノ-1-ナフチル	パラートリル	
tert-アミル	tert-アミル	2'-ジメチルアミノ-1, 1'-ビナフタレン-2-イル	パラートリル	
tert-アミル	tert-アミル	ベンジル	パラートリル	
tert-アミル	tert-アミル	1-フェニルエチル	パラートリル	
tert-アミル	tert-アミル	2-フェニルエチル	パラートリル	
tert-アミル	tert-アミル	2-エテニルベンジル	パラートリル	
tert-アミル	tert-アミル	3-エテニルベンジル	パラートリル	
tert-アミル	tert-アミル	4-エテニルベンジル	パラートリル	
tert-アミル	tert-アミル	4-(2-エテニルフェニル) ブチル	パラートリル	
tert-アミル	tert-アミル	4-(3-エテニルフェニル) ブチル	パラートリル	
tert-アミル	tert-アミル	4-(4-エテニルフェニル) ブチル	パラートリル	
tert-アミル	tert-アミル	ビニル	パラートリル	
tert-アミル	tert-アミル	メタリル	パラートリル	
tert-アミル	tert-アミル	1-オクテニル	パラートリル	
tert-アミル	tert-アミル	エチニル	パラートリル	
tert-アミル	tert-アミル	1-プロピニル	パラートリル	
tert-アミル	tert-アミル	1-オクチニル	パラートリル	
tert-アミル	tert-アミル	アリル	パラートリル	
tert-アミル	tert-アミル	2-オクテニル	パラートリル	

【0160】

【表17-1】

表17-1

R ¹	R ²	R ³	Ar	融点℃(分解温度)
1-アダマンチル	1-アダマンチル	水素	パラートリル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	メチル	パラートリル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	エチル	パラートリル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	n-プロピル	パラートリル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	n-ブチル	パラートリル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	イソブチル	パラートリル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	n-ペンチル	パラートリル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	イソペンチル	パラートリル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	n-ヘキシル	パラートリル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	2-メチル-1-ペンチル	パラートリル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	2, 2-ジエチル-1-エチル	パラートリル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	n-ヘプチル	パラートリル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	n-オクチル	パラートリル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	イソプロピル	パラートリル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	sec-ブチル	パラートリル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	2-ペンチル	パラートリル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	3-ペンチル	パラートリル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	2-ヘキシル	パラートリル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	3-ヘキシル	パラートリル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	tert-ブチル	パラートリル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	tert-アミル	パラートリル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	1, 1-ジメチルブチル	パラートリル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	3-メチル-3-ペンチル	パラートリル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	1, 1, 2-トリメチルプロピル	パラートリル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	1-アダマンチル	パラートリル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	2-メチル-1-アダマンチル	パラートリル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	シクロプロピル	パラートリル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	シクロペンチル	パラートリル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	シクロヘキシル	パラートリル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	1-メチルシクロヘキシル	パラートリル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	2-メチルシクロヘキシル	パラートリル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	2-アダマンチル	パラートリル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	1-メチル-2-アダマンチル	パラートリル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	2-メチル-2-アダマンチル	パラートリル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	フェニル	パラートリル	

【0161】

【表17-2】

表17-2

R ¹	R ²	R ³	Ar	融点℃(分解温度)
1-アダマンチル	1-アダマンチル	オルトトリル	パラトリル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	メタトリル	パラトリル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	パラトリル	パラトリル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	2, 3-キシリル	パラトリル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	2, 4-キシリル	パラトリル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	2, 5-キシリル	パラトリル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	2, 6-キシリル	パラトリル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	3, 4-キシリル	パラトリル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	3, 5-キシリル	パラトリル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	メシチル	パラトリル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	2-tert-ブチルフェニル	パラトリル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	3-tert-ブチルフェニル	パラトリル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	4-tert-ブチルフェニル	パラトリル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	2-エテニルフェニル	パラトリル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	3-エテニルフェニル	パラトリル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	4-エテニルフェニル	パラトリル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	2-ビフェニル	パラトリル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	3-ビフェニル	パラトリル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	4-ビフェニル	パラトリル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	1-ナフチル	パラトリル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	2-ナフチル	パラトリル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	1, 1'-ビナフタレン-2-イル	パラトリル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	2-メトキシフェニル	パラトリル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	3-メトキシフェニル	パラトリル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	4-メトキシフェニル	パラトリル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	2-tert-ブトキシフェニル	パラトリル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	3-tert-ブトキシフェニル	パラトリル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	4-tert-ブトキシフェニル	パラトリル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	2-ジメチルアミノフェニル	パラトリル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	3-ジメチルアミノフェニル	パラトリル	

【0162】

【表17-3】

表17-3

R ¹	R ²	R ³	Ar	融点℃(分解温度)
1-アダマンチル	1-アダマンチル	4-ジメチルアミノフェニル	パラートリル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	2'-ジメチルアミノ-2-ピフェニル	パラートリル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	8-ジメチルアミノ-1-ナフチル	パラートリル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	2'-ジメチルアミノ-1, 1'-ビナフタレン-2-イル	パラートリル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	ベンジル	パラートリル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	1-フェニルエチル	パラートリル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	2-フェニルエチル	パラートリル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	2-エテニルベンジル	パラートリル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	3-エテニルベンジル	パラートリル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	4-エテニルベンジル	パラートリル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	4-(2-エテニルフェニル)ブチル	パラートリル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	4-(3-エテニルフェニル)ブチル	パラートリル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	4-(4-エテニルフェニル)ブチル	パラートリル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	ビニル	パラートリル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	メタリル	パラートリル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	1-オクテニル	パラートリル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	エチニル	パラートリル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	1-プロピニル	パラートリル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	1-オクチニル	パラートリル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	アリル	パラートリル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	2-オクテニル	パラートリル	

【0163】

【表 18-1】

表 18-1

R ¹	R ²	R ³	A r	融点℃(分解温度)
2-アダマンチル	2-アダマンチル	水素	パラトリル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	メチル	パラトリル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	エチル	パラトリル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	n-プロピル	パラトリル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	n-ブチル	パラトリル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	イソブチル	パラトリル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	n-ペンチル	パラトリル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	イソペンチル	パラトリル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	n-ヘキシル	パラトリル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	2-メチル-1-ペンチル	パラトリル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	2, 2-ジエチル-1-エチル	パラトリル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	n-ヘプチル	パラトリル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	n-オクチル	パラトリル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	イソプロピル	パラトリル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	sec-ブチル	パラトリル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	2-ペンチル	パラトリル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	3-ペンチル	パラトリル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	2-ヘキシル	パラトリル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	3-ヘキシル	パラトリル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	tert-ブチル	パラトリル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	tert-アミル	パラトリル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	1, 1-ジメチルブチル	パラトリル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	3-メチル-3-ペンチル	パラトリル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	1, 1, 2-トリメチルプロピル	パラトリル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	1-アダマンチル	パラトリル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	2-メチル-1-アダマンチル	パラトリル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	シクロプロピル	パラトリル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	シクロペンチル	パラトリル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	シクロヘキシル	パラトリル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	1-メチルシクロヘキシル	パラトリル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	2-メチルシクロヘキシル	パラトリル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	2-アダマンチル	パラトリル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	1-メチル-2-アダマンチル	パラトリル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	2-メチル-2-アダマンチル	パラトリル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	フェニル	パラトリル	

【0164】

【表18-2】

表18-2

R ¹	R ²	R ³	Ar	融点℃(分解温度)
2-アダマンチル	2-アダマンチル	オルトトリル	パラトリル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	メタトリル	パラトリル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	パラトリル	パラトリル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	2, 3-キシリル	パラトリル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	2, 4-キシリル	パラトリル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	2, 5-キシリル	パラトリル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	2, 6-キシリル	パラトリル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	3, 4-キシリル	パラトリル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	3, 5-キシリル	パラトリル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	メシチル	パラトリル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	2-tert-ブチルフェニル	パラトリル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	3-tert-ブチルフェニル	パラトリル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	4-tert-ブチルフェニル	パラトリル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	2-エテニルフェニル	パラトリル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	3-エテニルフェニル	パラトリル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	4-エテニルフェニル	パラトリル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	2-ビフェニリル	パラトリル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	3-ビフェニリル	パラトリル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	4-ビフェニリル	パラトリル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	1-ナフチル	パラトリル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	2-ナフチル	パラトリル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	1, 1'-ビナフタレン-2-イル	パラトリル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	2-メトキシフェニル	パラトリル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	3-メトキシフェニル	パラトリル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	4-メトキシフェニル	パラトリル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	2-tert-ブトキシフェニル	パラトリル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	3-tert-ブトキシフェニル	パラトリル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	4-tert-ブトキシフェニル	パラトリル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	2-ジメチルアミノフェニル	パラトリル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	3-ジメチルアミノフェニル	パラトリル	

【0165】

【表18-3】

表18-3

R ¹	R ²	R ³	A _r	融点℃(分解温度)
2-アダマンチル	2-アダマンチル	4-ジメチルアミノフェニル	パラトリル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	2'-ジメチルアミノ-2-ビフェニル	パラトリル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	8-ジメチルアミノ-1-ナフチル	パラトリル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	2'-ジメチルアミノ-1, 1'-ビナフタレン-2-イル	パラトリル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	ベンジル	パラトリル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	1-フェニルエチル	パラトリル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	2-フェニルエチル	パラトリル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	2-エテニルベンジル	パラトリル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	3-エテニルベンジル	パラトリル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	4-エテニルベンジル	パラトリル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	4-(2-エテニルフェニル)ブチル	パラトリル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	4-(3-エテニルフェニル)ブチル	パラトリル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	4-(4-エテニルフェニル)ブチル	パラトリル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	ビニル	パラトリル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	メタリル	パラトリル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	1-オクテニル	パラトリル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	エチニル	パラトリル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	1-プロピニル	パラトリル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	1-オクチニル	パラトリル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	アリル	パラトリル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	2-オクテニル	パラトリル	

【0166】

【実施例】

以下、本発明を実施例に基づいて詳細に説明するが、本発明は下記実施例に限定されるものではない。

【実施例1】

【0167】

ジ-tert-ブチルメチルホスホニウムテトラフェニルボレートの製造

十分にアルゴン置換した30mlの4ツ口フラスコに、攪拌装置、温度計およびジムロートを取り付け、ジ-tert-ブチルメチルホスフィン6.4g(40ミリモル)およびヘプタン6.4mlを量り取り、フラスコ内で攪拌してジ-tert-ブチルメチルホスフィンを溶解させた。攪拌を継続しながら、その溶液に5規定塩酸8.0ml(40ミ

リモル)を加え、25℃で1時間攪拌した。有機層をガスクロマトグラフィーにて分析し、ジ-tert-ブチルメチルホスフィンの消失を確認した。反応終了後、分液し、水層をヘプタン6.4mlで洗浄した。この水層には、ジ-tert-ブチルメチルホスフィン塩酸塩が溶解していると推定される。

【0168】

300mlの4ツ口フラスコに、攪拌装置、温度計およびジムロートを取り付け、ソディウムテトラフェニルボレート15.1g(44ミリモル)および水60mlを量り取り、フラスコ内で攪拌してソディウムテトラフェニルボレートを溶解させた。攪拌を継続しながら、その溶液に先に得られたジ-tert-ブチルメチルホスフィン塩酸塩の水溶液を加え、25℃で3時間攪拌した。反応終了後、析出物を濾取した。得られた結晶をトルエン100mlに50℃にて懸濁させ、25℃に冷却後、濾過し、トルエン100mlで洗浄した。さらに得られた結晶をメタノール100mlに50℃にて懸濁させ、25℃に冷却後、濾過し、メタノール100mlで洗浄した。得られた結晶を乾燥させ、目的とするジ-tert-ブチルメチルホスホニウムテトラフェニルボレート17.1gを白色結晶として得た。収率(モル%)は、ジ-tert-ブチルメチルホスフィン基準で89%であった。

【0169】

これを以下に示す方法で分析し、同定した結果、ジ-tert-ブチルメチルホスホニウムテトラフェニルボレートであることを確認した。分析値、および物性値は以下のとおりであった。

- (1) 融点192-196℃(分解温度)
- (2) IRスペクトル(KBr) 2359 cm⁻¹
- (3) ¹H-NMRスペクトル(δ in DMSO-d₆)
 - 1.33 ppm(d, 18H, J=16.7 Hz, H₃C-C-P)
 - 1.83 ppm(d, 3H, J=13.6 Hz, H₃C-P)
 - 5.27-7.18 ppm(brd, 1H, H-P)
 - 6.80 ppm(t, 4H, J=7.15 Hz, Ph-B)
 - 6.93 ppm(t, 8H, J=7.34 Hz, Ph-B)
 - 7.20 ppm(brs, 8H, Ph-B)
- (4) ¹³C-NMRスペクトル(δ in DMSO-d₆)
 - 3.2 ppm(d, J=43.5 Hz, H₃C-P)
 - 26.0 ppm(s, H₃C-C-P)
 - 30.8 ppm(d, J=37.9 Hz, H₃C-C-P)
 - 121.4 ppm(s, Ph-B)
 - 125.2 ppm(dd, J=2.5 Hz, 5.6 Hz, Ph-B)
 - 135.5 ppm(d, J=1.9 Hz, Ph-B)
 - 163.3 ppm(dd, J=49.4 Hz, 98.5 Hz, Ph4級-B)

【実施例2】

【0170】

ジ-tert-ブチルメチルホスホニウムテトラパラートリルボレートの製造

充分にアルゴン置換した30mlの4ツ口フラスコに、攪拌装置、温度計およびジムロートを取り付け、ジ-tert-ブチルメチルホスフィン6.4g(40ミリモル)およびヘプタン6.4mlを量り取り、フラスコ内で攪拌してジ-tert-ブチルメチルホスフィンを溶解させた。攪拌を継続しながら、その溶液に4規定硫酸11.0ml(22ミリモル)を加え、25℃で1時間攪拌した。有機層をガスクロマトグラフィーにて分析し、ジ-tert-ブチルメチルホスフィンの消失を確認した。反応終了後、分液し、水層をヘプタン6.4mlで洗浄した。この水層には、ジ-tert-ブチルメチルホスフィン硫酸塩が溶解していると推定される。

【0171】

300mlの4ツ口フラスコに、攪拌装置、温度計およびジムロートを取り付け、ソデ

イウムテトラパラートリルボレート 19.1 g (48 ミリモル)、テトラヒドロフラン 100 ml およびトルエン 100 ml を量り取り、フラスコ内で攪拌してソディウムテトラパラートリルボレートを溶解させた。攪拌を継続しながら、その溶液に先に得られたジ-tert-ブチルメチルホスフィン硫酸塩の水溶液を加え、25℃で3時間攪拌した。反応終了後、析出物を濾取し、トルエン 200 ml で洗浄した。得られた結晶を水 200 ml に 50℃にて懸濁させ、25℃に冷却後、濾過し、水 200 ml で洗浄した。さらに得られた結晶をメタノール 200 ml に 50℃にて懸濁させ、25℃に冷却後、濾過し、メタノール 200 ml で洗浄した。得られた結晶を乾燥させ、目的とするジ-tert-ブチルメチルホスホニウムテトラパラートリルボレート 17.2 g を白色結晶として得た。収率 (モル%) は、ジ-tert-ブチルメチルホスフィン基準で 80% であった。

【0172】

これを以下に示す方法で分析し、同定した結果、ジ-tert-ブチルメチルホスホニウムテトラパラートリルボレートであることを確認した。分析値、および物性値は以下のとおりであった。

(1) 融点 157-166℃ (分解温度)

(2) IR スペクトル (KBr) 2359 cm^{-1}

(3) ^1H -NMR スペクトル (δ in DMSO-d6)

1.32 ppm (d, 18H, $J=16.5\text{ Hz}$, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{P}$)

1.81 ppm (d, 3H, $J=13.6\text{ Hz}$, $\text{H}_3\text{C}-\text{P}$)

2.15 ppm (s, 12H, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{B}$)

5.18-7.08 ppm (brd, 1H, $\text{H}-\text{P}$)

6.72 ppm (t, 8H, $J=7.70\text{ Hz}$, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{B}$)

7.05 ppm (brs, 8H, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{B}$)

(4) ^{13}C -NMR スペクトル (δ in DMSO-d6)

3.2 ppm (d, $J=45.4\text{ Hz}$, $\text{H}_3\text{C}-\text{P}$)

20.8 ppm (s, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{B}$)

26.1 ppm (s, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{P}$)

30.8 ppm (d, $J=37.9\text{ Hz}$, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{P}$)

126.0 ppm (dd, $J=2.5\text{ Hz}$, 5.6 Hz , $\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{B}$)

129.0 ppm (s, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4$ 4級-B)

135.5 ppm (d, $J=1.2\text{ Hz}$, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{B}$)

160.2 ppm (dd, $J=49.7\text{ Hz}$, 98.8 Hz , $\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4$ 4級-B)

B)

【実施例 3】

【0173】

トリ-tert-ブチルホスホニウムテトラパラートリルボレートの製造

実施例 2 のジ-tert-ブチルメチルホスフィン 6.4 g (40 ミリモル) をトリ-tert-ブチルホスフィン 8.1 g (40 ミリモル) に代えた以外、同様に行った。目的とするトリ-tert-ブチルホスホニウムテトラパラートリルボレート 19.0 g を白色結晶として得た。収率 (モル%) は、トリ-tert-ブチルホスフィン基準で 82% であった。

【0174】

これを以下に示す方法で分析し、同定した結果、トリ-tert-ブチルホスホニウムテトラパラートリルボレートであることを確認した。分析値、および物性値は以下のとおりであった。

(1) 融点 179-201℃ (分解温度)

(2) IR スペクトル (KBr) 2359 cm^{-1}

(3) ^1H -NMR スペクトル (δ in DMSO-d6)

1.49 ppm (d, 27H, $J=15.2\text{ Hz}$, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{P}$)

2. 15 ppm (s, 12 H, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{B}$)
 5. 23-7. 07 ppm (brd, 1 H, $\text{H}-\text{P}$)
 6. 72 ppm (t, 8 H, $J=7.70\text{ Hz}$, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{B}$)
 7. 05 ppm (brs, 8 H, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{B}$)
 (4) ^{13}C -NMRスペクトル (δ in DMSO-d6)
 20. 8 ppm (s, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{B}$)
 29. 3 ppm (s, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{P}$)
 36. 3 ppm (d, $J=28.6\text{ Hz}$, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{P}$)
 125. 9 ppm (dd, $J=2.5\text{ Hz}$, 5.6 Hz , $\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{B}$)
 129. 0 ppm (s, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4$ 4級-B)
 135. 5 ppm (s, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{B}$)
 160. 2 ppm (dd, $J=49.7\text{ Hz}$, 99.4 Hz , $\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4$ 4級-B)

B)

【実施例4】

【0175】

ジ-tert-ブチルエチルホスホニウムテトラフェニルボレートの製造

実施例1のジ-tert-ブチルメチルホスフィン6.4g(40ミリモル)をジ-tert-ブチルエチルホスフィン7.0g(40ミリモル)に代えた以外、同様に行った。目的とするジ-tert-ブチルエチルホスホニウムテトラフェニルボレート15.8gを白色結晶として得た。収率(モル%)は、ジ-tert-ブチルエチルホスフィン基準で80%であった。

【0176】

これを以下に示す方法で分析し、同定した結果、ジ-tert-ブチルエチルホスホニウムテトラフェニルボレートであることを確認した。分析値、および物性値は以下のとおりであった。

- (1) 融点174-188℃(分解温度)
 (2) IRスペクトル(KBr) 2359 cm^{-1}
 (3) ^1H -NMRスペクトル (δ in DMSO-d6)
 1. 30 ppm (dt, 3 H, $J=18.7, 7.70\text{ Hz}$, $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{P}$)
 1. 38 ppm (d, 18 H, $J=16.1\text{ Hz}$, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{P}$)
 2. 33-2. 39 ppm (m, 2 H, $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{P}$)
 5. 92 ppm (brd, 1 H, $J=466.6\text{ Hz}$, $\text{H}-\text{P}$)
 6. 79 ppm (t, 4 H, $J=7.15\text{ Hz}$, $\text{Ph}-\text{B}$)
 6. 93 ppm (t, 8 H, $J=7.34\text{ Hz}$, $\text{Ph}-\text{B}$)
 7. 19 ppm (brs, 8 H, $\text{Ph}-\text{B}$)
 (4) ^{13}C -NMRスペクトル (δ in DMSO-d6)
 7. 0 ppm (d, $J=41.0\text{ Hz}$, $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{P}$)
 11. 0 ppm (d, $J=6.2\text{ Hz}$, $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{P}$)
 26. 3 ppm (s, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{P}$)
 32. 2 ppm (d, $J=35.4\text{ Hz}$, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{P}$)
 121. 5 ppm (s, $\text{Ph}-\text{B}$)
 125. 2 ppm (dd, $J=3.1\text{ Hz}$, 5.6 Hz , $\text{Ph}-\text{B}$)
 135. 5 ppm (d, $J=1.2\text{ Hz}$, $\text{Ph}-\text{B}$)
 163. 3 ppm (dd, $J=49.5\text{ Hz}$, 98.5 Hz , Ph 4級-B)

【実施例5】

【0177】

n-ブチルジ-tert-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレートの製造

実施例1のジ-tert-ブチルメチルホスフィン6.4g(40ミリモル)をn-ブチルジ-tert-ブチルホスフィン8.1g(40ミリモル)に代えた以外、同様に行った。目的とするn-ブチルジ-tert-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレート

15.9 gを白色結晶として得た。収率(モル%)は、*n*-ブチルジ-*tert*-ブチルホスフィン基準で76%であった。

【0178】

これを以下に示す方法で分析し、同定した結果、*n*-ブチルジ-*tert*-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレートであることを確認した。分析値、および物性値は以下のとおりであった。

(1) 融点 156-162℃ (分解温度)

(2) IRスペクトル (KBr) 2359 cm⁻¹

(3) ¹H-NMRスペクトル (δ in DMSO-d₆)

0.93 ppm (t, 3H, J=7.34 Hz, H₃C-CH₂-CH₂-CH₂-P)

1.40 ppm (d, 18H, J=16.1 Hz, H₃C-C-P)

1.43-1.51 ppm (m, 2H, H₃C-CH₂-CH₂-CH₂-P)

1.59-1.61 ppm (m, 2H, H₃C-CH₂-CH₂-CH₂-P)

2.28-2.38 ppm (m, 2H, H₃C-CH₂-CH₂-CH₂-P)

5.21-7.18 ppm (brd, 1H, H-P)

6.79 ppm (t, 4H, J=7.15 Hz, Ph-B)

6.92 ppm (t, 8H, J=7.34 Hz, Ph-B)

7.18 ppm (brs, 8H, Ph-B)

(4) ¹³C-NMRスペクトル (δ in DMSO-d₆)

12.8 ppm (d, J=40.4 Hz, H₃C-CH₂-CH₂-CH₂-P)

13.2 ppm (s, H₃C-CH₂-CH₂-CH₂-P)

23.0 ppm (d, J=13.1 Hz, H₃C-CH₂-CH₂-CH₂-P)

26.3 ppm (s, H₃C-C-P)

28.5 ppm (d, J=5.6 Hz, H₃C-CH₂-CH₂-CH₂-P)

32.1 ppm (d, J=35.4 Hz, H₃C-C-P)

121.4 ppm (s, Ph-B)

125.2 ppm (dd, J=2.5 Hz, 5.6 Hz, Ph-B)

135.5 ppm (d, J=1.2 Hz, Ph-B)

163.4 ppm (dd, J=49.4 Hz, 98.5 Hz, Ph 4級-B)

【実施例6】

【0179】

sec-ブチルジ-tert-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレートの製造

十分に窒素置換した100mlの4ツ口フラスコに、攪拌装置、温度計およびジムロートを取り付け、ジ-*tert*-ブチルホスフィナスクロライド7.2g(40ミリモル)、塩化銅(I)0.040g(0.40ミリモル)およびテトラヒドロフラン7.2mlを量り取った。ここへ、あらかじめsec-ブチルクロライド4.8g(52ミリモル)と金属マグネシウム1.3g(52ミリモル)とからテトラヒドロフラン20g中で調製しておいたsec-ブチルマグネシウムクロライド溶液を内温10~20℃で1時間かけて滴下した。その後、20~30℃で2時間攪拌した。ガスクロマトグラフィーにて分析し、ジ-*tert*-ブチルホスフィナスクロライドの消失を確認した。反応終了後、トルエン26mlを添加し、5%硫酸11.8g(6ミリモル)を滴下してマグネシウム塩を溶解して分液し、有機層を水11.8mlで洗浄した。

【0180】

十分にアルゴン置換した100mlの4ツ口フラスコに、攪拌装置、温度計およびジムロートを取り付け、先に得られたsec-ブチルジ-*tert*-ブチルホスフィンの溶液を量り取り、その溶液に5規定塩酸8.0ml(40ミリモル)を加え、25℃で1時間攪拌した。有機層をガスクロマトグラフィーにて分析し、sec-ブチルジ-*tert*-ブチルホスフィンの消失を確認した。反応終了後、分液し、水層をヘプタン8.0mlで洗浄した。この水層には、sec-ブチルジ-*tert*-ブチルホスフィン塩酸塩が溶解していると推定される。

【0181】

300 ml の 4 ツ口フラスコに、攪拌装置、温度計およびジムロートを取り付け、ソディウムテトラフェニルボレート 15.1 g (44 ミリモル) および水 60 ml を量り取り、フラスコ内で攪拌してソディウムテトラフェニルボレートを溶解させた。攪拌を継続しながら、その溶液に先に得られた *sec*-ブチルジ-*tert*-ブチルホスフィン塩酸塩の水溶液を加え、25℃で3時間攪拌した。反応終了後、析出物を濾取した。得られた結晶をトルエン 100 ml に 50℃にて懸濁させ、25℃に冷却後、濾過し、トルエン 100 ml で洗浄した。さらに得られた結晶をメタノール 100 ml に 50℃にて懸濁させ、25℃に冷却後、濾過し、メタノール 100 ml で洗浄した。得られた結晶を乾燥させ、目的とする *sec*-ブチルジ-*tert*-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレート 15.7 g を白色結晶として得た。収率 (モル%) は、ジ-*tert*-ブチルホスフィナスクロライド基準で 75% であった。

【0182】

これを以下に示す方法で分析し、同定した結果、*sec*-ブチルジ-*tert*-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレートであることを確認した。分析値、および物性値は以下のとおりであった。

- (1) 融点 184-187℃ (分解温度)
- (2) IR スペクトル (KBr) 2359 cm^{-1}
- (3) ^1H -NMR スペクトル (δ in DMSO-d₆)
 - 1.03 ppm (t, 3H, $J=7.34\text{ Hz}$, $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{P}$)
 - 1.38-1.44 ppm (m, 3H, $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{P}$)
 - 1.41 ppm (d, 9H, $J=16.0\text{ Hz}$, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{P}$)
 - 1.45 ppm (d, 9H, $J=15.8\text{ Hz}$, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{P}$)
 - 1.64-1.78 ppm (m, 1H, $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{P}$)
 - 1.81-1.93 ppm (m, 1H, $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{P}$)
 - 2.73-2.76 ppm (m, 1H, $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{P}$)
 - 5.22-7.19 ppm (brd, 1H, $\text{H}-\text{P}$)
 - 6.79 ppm (t, 4H, $J=7.14\text{ Hz}$, $\text{Ph}-\text{B}$)
 - 6.93 ppm (t, 8H, $J=7.34\text{ Hz}$, $\text{Ph}-\text{B}$)
 - 7.19 ppm (brs, 8H, $\text{Ph}-\text{B}$)
- (4) ^{13}C -NMR スペクトル (δ in DMSO-d₆)
 - 12.3 ppm (d, $J=11.2\text{ Hz}$, $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{P}$)
 - 15.2 ppm (d, $J=2.5\text{ Hz}$, $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{P}$)
 - 26.5 ppm (s, $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{P}$)
 - 27.1 ppm (d, $J=34.9\text{ Hz}$, $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{P}$)
 - 27.4 ppm (s, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{P}$)
 - 27.8 ppm (s, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{P}$)
 - 33.8 ppm (d, $J=32.3\text{ Hz}$, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{P}$)
 - 34.2 ppm (d, $J=31.1\text{ Hz}$, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{P}$)
 - 121.5 ppm (s, $\text{Ph}-\text{B}$)
 - 125.2 ppm (dd, $J=3.1\text{ Hz}$, 5.6 Hz , $\text{Ph}-\text{B}$)
 - 135.5 ppm (d, $J=1.2\text{ Hz}$, $\text{Ph}-\text{B}$)
 - 163.3 ppm (dd, $J=49.4\text{ Hz}$, 98.5 Hz , Ph 4級-B)

【実施例 7】

【0183】

シクロヘキシルジ-*tert*-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレートの製造

十分に窒素置換した 100 ml の 4 ツ口フラスコに、攪拌装置、温度計およびジムロートを取り付け、ジ-*tert*-ブチルホスフィナスクロライド 7.2 g (40 ミリモル)、塩化銅 (I) 0.040 g (0.40 ミリモル) およびテトラヒドロフラン 7.2 ml を量り取った。ここへ、あらかじめシクロヘキシルクロライド 6.2 g (52 ミリモル) と

金属マグネシウム 1.3 g (52 ミリモル) からテトラヒドロフラン 19 g 中で調製しておいたシクロヘキシルマグネシウムクロライド溶液を内温 10~20℃で1時間かけて滴下した。その後、20~30℃で2時間攪拌した。ガスクロマトグラフィーにて分析し、ジ-tert-ブチルホスフィナスクロライドの消失を確認した。反応終了後、トルエン 26 ml を添加し、5%硫酸 11.8 g (6 ミリモル) を滴下してマグネシウム塩を溶解して分液し、有機層を水 11.8 ml で洗浄した。

【0184】

充分にアルゴン置換した 100 ml の 4 ツ口フラスコに、攪拌装置、温度計およびジムロートを取り付け、先に得られたシクロヘキシルジ-tert-ブチルホスフィンの溶液を量り取り、5%規定塩酸 8.8 ml (44 ミリモル) を加え、25℃で1時間攪拌した。有機層をガスクロマトグラフィーにて分析し、シクロヘキシルジ-tert-ブチルホスフィンの消失を確認した。反応終了後、分液し、水層をヘプタン 8.8 ml で洗浄した。この水層には、シクロヘキシルジ-tert-ブチルホスフィン塩酸塩が溶解していると推定される。

【0185】

300 ml の 4 ツ口フラスコに、攪拌装置、温度計およびジムロートを取り付け、ソディウムテトラフェニルボレート 16.4 g (48 ミリモル) および水 66 ml を量り取り、フラスコ内で攪拌してソディウムテトラフェニルボレートを溶解させた。攪拌を継続しながら、その溶液に先に得られたシクロヘキシルジ-tert-ブチルホスフィン塩酸塩の水溶液を加え、25℃で3時間攪拌した。反応終了後、析出物を濾取した。得られた結晶をトルエン 100 ml に 50℃にて懸濁させ、25℃に冷却後、濾過し、トルエン 100 ml で洗浄した。さらに得られた結晶をメタノール 100 ml に 50℃にて懸濁させ、25℃に冷却後、濾過し、メタノール 100 ml で洗浄した。得られた結晶を乾燥させ、目的とするシクロヘキシルジ-tert-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレート 15.8 g を白色結晶として得た。収率 (モル%) は、ジ-tert-ブチルホスフィナスクロライド基準で 72% であった。

【0186】

これを以下に示す方法で分析し、同定した結果、シクロヘキシルジ-tert-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレートであることを確認した。分析値、および物性値は以下のとおりであった。

- (1) 融点 171-178℃ (分解温度)
- (2) IR スペクトル (KBr) 2390 cm^{-1}
- (3) ^1H -NMR スペクトル (δ in DMSO-d₆)
 1. 16-1.35 ppm (m, 3H, シクロヘキシル 2 級)
 - 1.38 ppm (d, 18H, $J=15.8\text{ Hz}$, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{P}$)
 - 1.62-1.75 ppm (m, 5H, シクロヘキシル 2 級)
 - 1.83-2.03 ppm (m, 2H, シクロヘキシル 2 級)
 - 2.60-2.72 ppm (m, 1H, シクロヘキシル 3 級)
 - 5.75 ppm (brd, 1H, $J=462.3\text{ Hz}$, $\text{H}-\text{P}$)
 - 6.80 ppm (t, 4H, $J=7.15\text{ Hz}$, $\text{Ph}-\text{B}$)
 - 6.94 ppm (t, 8H, $J=7.34\text{ Hz}$, $\text{Ph}-\text{B}$)
 - 7.22 ppm (brs, 8H, $\text{Ph}-\text{B}$)
- (4) ^{13}C -NMR スペクトル (δ in DMSO-d₆)
 - 24.7 ppm (d, $J=1.2\text{ Hz}$, シクロヘキシル 2 級)
 - 26.2 ppm (d, $J=11.8\text{ Hz}$, シクロヘキシル 2 級)
 - 27.6 ppm (s, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{P}$)
 - 28.9 ppm (d, $J=3.7\text{ Hz}$, シクロヘキシル 2 級)
 - 30.8 ppm (d, $J=34.2\text{ Hz}$, シクロヘキシル 3 級)
 - 34.0 ppm (d, $J=31.7\text{ Hz}$, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{P}$)
 - 121.5 ppm (s, $\text{Ph}-\text{B}$)

125.3 ppm (dd, $J=2.5\text{ Hz}$, 5.6 Hz , Ph-B)

135.6 ppm (d, $J=1.2\text{ Hz}$, Ph-B)

163.4 ppm (dd, $J=49.4\text{ Hz}$, 98.5 Hz , Ph4級-B)

【実施例8】

【0187】

ジ-tert-ブチル-n-オクチルホスホニウムテトラフェニルボレートの製造

十分に窒素置換した100mlの4ツ口フラスコに、攪拌装置、温度計およびジムロートを取り付け、ジ-tert-ブチルホスフィナスクロライド7.2g(40ミリモル)、塩化銅(I)0.040g(0.40ミリモル)およびテトラヒドロフラン7.2mlを量り取った。ここへ、あらかじめn-オクチルクロライド7.7g(52ミリモル)と金属マグネシウム1.3g(52ミリモル)からテトラヒドロフラン17g中で調製しておいたn-オクチルマグネシウムクロライド溶液を内温10~20℃で1時間かけて滴下した。その後、20~30℃で2時間攪拌した。ガスクロマトグラフィーにて分析し、ジ-tert-ブチルホスフィナスクロライドの消失を確認した。反応終了後、トルエン26mlを添加し、5%硫酸11.8g(6ミリモル)を滴下してマグネシウム塩を溶解して分液し、有機層を水11.8mlで洗浄した。

【0188】

十分にアルゴン置換した100mlの4ツ口フラスコに、攪拌装置、温度計およびジムロートを取り付け、先に得られたジ-tert-ブチル-n-オクチルホスフィンの溶液を量り取り、5規定塩酸8.8ml(44ミリモル)を加え、25℃で1時間攪拌した。有機層をガスクロマトグラフィーにて分析し、ジ-tert-ブチル-n-オクチルホスフィンの消失を確認した。反応終了後、分液し、水層をヘプタン8.8mlで洗浄した。この水層には、ジ-tert-ブチル-n-オクチルホスフィン塩酸塩が溶解していると推定される。

【0189】

300mlの4ツ口フラスコに、攪拌装置、温度計およびジムロートを取り付け、ソディウムテトラフェニルボレート16.4g(48ミリモル)および水66mlを仕込み、フラスコ内で攪拌してソディウムテトラフェニルボレートを溶解させた。攪拌を継続しながら、その溶液に先に得られたジ-tert-ブチル-n-オクチルホスフィン塩酸塩の水溶液を加え、25℃で3時間攪拌した。反応終了後、析出物を濾取した。得られた結晶をトルエン100mlに50℃にて懸濁させ、25℃に冷却後、濾過し、トルエン100mlで洗浄した。さらに得られた結晶をメタノール100mlに50℃にて懸濁させ、25℃に冷却後、濾過し、メタノール100mlで洗浄した。得られた結晶を乾燥させ、目的とするジ-tert-ブチル-n-オクチルホスホニウムテトラフェニルボレート17.4gを白色結晶として得た。収率(モル%)は、ジ-tert-ブチルホスフィナスクロライド基準で75%であった。

【0190】

これを以下に示す方法で分析し、同定した結果、ジ-tert-ブチル-n-オクチルホスホニウムテトラフェニルボレートであることを確認した。分析値、および物性値は以下のとおりであった。

(1) 融点108-113℃(分解温度)

(2) IRスペクトル(KBr) 2359 cm^{-1}

(3) $^1\text{H-NMR}$ スペクトル(δ in DMSO-d₆)

0.86 ppm (t, 3H, $J=5.87\text{ Hz}$, H₃C-(CH)₅-CH₂-CH₂-P)

1.27 ppm (brs, 10H, H₃C-(CH₂)₅-CH₂-CH₂-P)

1.39 ppm (d, 18H, $J=16.1\text{ Hz}$, H₃C-C-P)

1.60-1.71 ppm (m, 2H, H₃C-(CH₂)₅-CH₂-CH₂-P)

2.25-2.35 ppm (m, 2H, H₃C-(CH₂)₅-CH₂-CH₂-P)

5.20-7.19 ppm (brd, 1H, H-P)

6. 79 ppm (t, 4H, $J=7.15$ Hz, Ph-B)
 6. 92 ppm (t, 8H, $J=7.25$ Hz, Ph-B)
 7. 19 ppm (brs, 8H, Ph-B)
 (4) ^{13}C -NMRスペクトル (δ in DMSO-d₆)
 13. 8 ppm (d, $J=40.0$ Hz, $\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_6-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{P}$)
 13. 9 ppm (s, $\text{H}_3\text{C}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{P}$)
 22. 0 ppm (s, $\text{H}_3\text{C}-(\underline{\text{C}}\text{H}_2)_4-(\text{CH}_2)_3-\text{P}$)
 26. 3 ppm (s, $\text{H}_3\text{C}-\underline{\text{C}}-\text{P}$)
 26. 5 ppm (d, $J=6.2$ Hz, $\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_4-\underline{\text{C}}\text{H}_2-(\text{CH}_2)_2-\text{P}$)
 28. 2 ppm (s, $\text{H}_3\text{C}-(\underline{\text{C}}\text{H}_2)_4-(\text{CH}_2)_3-\text{P}$)
 28. 4 ppm (s, $\text{H}_3\text{C}-(\underline{\text{C}}\text{H}_2)_4-(\text{CH}_2)_3-\text{P}$)
 29. 8 ppm (d, $J=11.8$ Hz, $\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_5-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}_2-\text{P}$)
 31. 1 ppm (s, $\text{H}_3\text{C}-(\underline{\text{C}}\text{H}_2)_4-(\text{CH}_2)_3-\text{P}$)
 32. 1 ppm (d, $J=35.4$ Hz, $\text{H}_3\text{C}-\underline{\text{C}}-\text{P}$)
 121. 4 ppm (s, Ph-B)
 125. 2 ppm (dd, $J=2.5$ Hz, 5.6 Hz, Ph-B)
 135. 5 ppm (d, $J=1.2$ Hz, Ph-B)
 163. 3 ppm (dd, $J=49.0$ Hz, 98.5 Hz, Ph4級-B)

【実施例9】

【0191】

ジ-tert-ブチルフェニルホスホニウムテトラフェニルボレートの製造

実施例1のジ-tert-ブチルメチルホスフィン6.4g(40ミリモル)をジ-tert-ブチルフェニルホスフィン8.9g(40ミリモル)に代えた以外、同様に行った。目的とするジ-tert-ブチルフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート17.8gを白色結晶として得た。収率(モル%)は、ジ-tert-ブチルフェニルホスフィン基準で82%であった。

【0192】

これを以下に示す方法で分析し、同定した結果、ジ-tert-ブチルフェニルホスホニウムテトラフェニルボレートであることを確認した。分析値、および物性値は以下のとおりであった。

- (1) 融点135-140℃(分解温度)
 (2) IRスペクトル(KBr) 2359 cm^{-1}
 (3) ^1H -NMRスペクトル (δ in DMSO-d₆)
 1. 40 ppm (d, 18H, $J=16.7$ Hz, $\text{H}_3\text{C}-\underline{\text{C}}-\text{P}$)
 6. 76-7. 95 ppm (brd, 1H, H-P)
 6. 79 ppm (t, 4H, $J=7.15$ Hz, Ph-B)
 6. 92 ppm (t, 8H, $J=7.54$ Hz, Ph-B)
 7. 19 ppm (brs, 8H, Ph-B)
 7. 70 ppm (t, 2H, $J=7.70$ Hz, Ph-P)
 7. 83 ppm (t, 1H, $J=7.89$ Hz, Ph-P)
 7. 92 ppm (t, 2H, $J=7.89$ Hz, Ph-P)
 (4) ^{13}C -NMRスペクトル (δ in DMSO-d₆)
 27. 0 ppm (s, $\text{H}_3\text{C}-\underline{\text{C}}-\text{P}$)
 33. 3 ppm (d, $J=31.7$ Hz, $\text{H}_3\text{C}-\underline{\text{C}}-\text{P}$)
 121. 5 ppm (s, Ph-B)
 125. 3 ppm (dd, $J=3.1$ Hz, 5.6 Hz, Ph-B)
 126. 6 ppm (s, Ph-P)
 128. 3 ppm (s, Ph4級-P)
 130. 0 ppm (d, $J=11.2$ Hz, Ph-P)

133.3 ppm (s, Ph-P)

135.5 ppm (d, $J=1.2$ Hz, Ph-B)

163.4 ppm (dd, $J=49.4$ Hz, 98.5 Hz, Ph4級-B)

【実施例10】

【0193】

2-ビフェニルジ-tert-ブチルホスフィンテトラフェニルボレーの製造

十分にアルゴン置換した50mlの4ツ口フラスコに、攪拌装置、温度計およびジムロートを取り付け、2-ビフェニルジ-tert-ブチルホスフィン11.9g(40ミリモル)およびヘプタン11.9mlを量り取り、フラスコ内で攪拌して2-ビフェニルジ-tert-ブチルホスフィンを溶解させた。攪拌を継続しながら、その溶液に5規定塩酸12.0ml(60ミリモル)を加え、25℃で1時間攪拌した。有機層をガスクロマトグラフィーにて分析し、2-ビフェニルジ-tert-ブチルホスフィンの消失を確認した。反応終了後、分液し、水層をヘプタン11.9mlで洗浄した。この水層には、2-ビフェニルジ-tert-ブチルホスフィン塩酸塩が溶解していると推定される。

【0194】

300mlの4ツ口フラスコに、攪拌装置、温度計およびジムロートを取り付け、ソディウムテトラフェニルボレート22.6g(66ミリモル)および水90mlを量り取り、フラスコ内で攪拌してソディウムテトラフェニルボレーを溶解させた。攪拌を継続しながら、その溶液に先に得られた2-ビフェニルジ-tert-ブチルホスフィン塩酸塩の水溶液を加え、25℃で3時間攪拌した。反応終了後、析出物を濾取した。得られた結晶をトルエン100mlに50℃にて懸濁させ、25℃に冷却後、濾過し、トルエン100mlで洗浄した。さらに得られた結晶をメタノール100mlに50℃にて懸濁させ、25℃に冷却後、濾過し、メタノール100mlで洗浄した。得られた結晶を乾燥させ、目的とする2-ビフェニルジ-tert-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレート19.3gを白色結晶として得た。収率(モル%)は、2-ビフェニルジ-tert-ブチルホスフィン基準で78%であった。

【0195】

これを以下に示す方法で分析し、同定した結果、2-ビフェニルジ-tert-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレートであることを確認した。分析値、および物性値は以下のとおりであった。

- (1) 融点163-174℃(分解温度)
- (2) IRスペクトル(KBr) 2359 cm^{-1}
- (3) $^1\text{H-NMR}$ スペクトル(δ in DMSO-d6)
 - 1.26 ppm (d, 18H, $J=17.1$ Hz, H₃C-C-P)
 - 6.77-7.96 ppm (brd, 1H, H-P)
 - 6.80 ppm (t, 4H, $J=7.06$ Hz, Ph-B)
 - 6.94 ppm (t, 8H, $J=7.34$ Hz, Ph-B)
 - 7.18-7.21 ppm (m, 2H, 2-ビフェニル)
 - 7.28 ppm (brs, 8H, Ph-B)
 - 7.45-7.47 ppm (m, 4H, 2-ビフェニル)
 - 7.62 ppm (d, 1H, $J=7.52$ Hz, 2-ビフェニル)
 - 7.72 ppm (d, 1H, $J=7.61$ Hz, 2-ビフェニル)
 - 7.93 ppm (d, 1H, $J=8.63$ Hz, 2-ビフェニル)
- (4) $^{13}\text{C-NMR}$ スペクトル(δ in DMSO-d6)
 - 27.3 ppm (s, H₃C-C-P)
 - 34.2 ppm (d, $J=30.5$ Hz, H₃C-C-P)
 - 121.5 ppm (s, Ph-B)
 - 125.3 ppm (dd, $J=2.5$ Hz, 5.6 Hz, Ph-B)
 - 126.5 ppm (s, 2-ビフェニル)

- 128. 2 ppm (s, 2-ビフェニル)
- 128. 6 ppm (s, 2-ビフェニル)
- 128. 8 ppm (s, 2-ビフェニル)
- 129. 3 ppm (s, 2-ビフェニル)
- 132. 2 ppm (d, $J=8.1$ Hz, 2-ビフェニル)
- 133. 0 ppm (d, $J=17.4$ Hz, 2-ビフェニル)
- 134. 0 ppm (s, 2-ビフェニル 4級)
- 135. 6 ppm (s, Ph-B)
- 138. 4 ppm (s, 2-ビフェニル 4級)
- 148. 3 ppm (s, 2-ビフェニル 4級)
- 163. 4 ppm (dd, $J=49.7$ Hz, 98.8 Hz, Ph 4級-B)

【実施例 11】

【0196】

ジ-tert-ブチル-1-ナフチルホスホニウムテトラフェニルボレートの製造

実施例 10 の 2-ビフェニルジ-tert-ブチルホスフィン 11.9 g (40 ミリモル) をジ-tert-ブチル-1-ナフチルホスフィン 10.9 g (40 ミリモル) に代えた以外、同様に行った。目的とするジ-tert-ブチル-1-ナフチルホスホニウムテトラフェニルボレート 19.0 g を白色結晶として得た。収率 (モル%) は、ジ-tert-ブチル-1-ナフチルホスフィン基準で 80% であった。

【0197】

これを以下に示す方法で分析し、同定した結果、ジ-tert-ブチル-1-ナフチルホスホニウムテトラフェニルボレートであることを確認した。分析値、および物性値は以下のとおりであった。

- (1) 融点 $165-174^{\circ}\text{C}$ (分解温度)
- (2) IR スペクトル (KBr) 2359 cm^{-1}
- (3) $^1\text{H-NMR}$ スペクトル (δ in DMSO-d6)
 - 1. 39 ppm (d, 18 H, $J=16.9$ Hz, H₃C-C-P)
 - 6. 82-8. 51 ppm (br d, 1 H, H-P)
 - 6. 84 ppm (t, 4 H, $J=7.06$ Hz, Ph-B)
 - 6. 99 ppm (t, 8 H, $J=7.34$ Hz, Ph-B)
 - 7. 35 ppm (br s, 8 H, Ph-B)
 - 7. 65-7. 82 ppm (m, 3 H, 1-ナフチル)
 - 8. 10 ppm (d, 1 H, $J=8.07$ Hz, 1-ナフチル)
 - 8. 13-8. 19 ppm (m, 1 H, 1-ナフチル)
 - 8. 32 ppm (d, 1 H, $J=8.25$ Hz, 1-ナフチル)
 - 8. 50 ppm (d, 1 H, $J=8.62$ Hz, 1-ナフチル)
- (4) $^{13}\text{C-NMR}$ スペクトル (δ in DMSO-d6)
 - 27. 3 ppm (s, H₃C-C-P)
 - 34. 4 ppm (d, $J=29.2$ Hz, H₃C-C-P)
 - 121. 5 ppm (s, Ph-B)
 - 124. 1 ppm (d, $J=9.9$ Hz, 1-ナフチル)
 - 125. 1 ppm (s, 1-ナフチル)
 - 125. 3 ppm (dd, $J=2.5$ Hz, 5.6 Hz, Ph-B)
 - 126. 5 ppm (s, 1-ナフチル)
 - 127. 3 ppm (s, 1-ナフチル)
 - 128. 2 ppm (s, 1-ナフチル)
 - 128. 9 ppm (s, 1-ナフチル)
 - 129. 9 ppm (s, 1-ナフチル)
 - 133. 1 ppm (s, 1-ナフチル 4級)
 - 133. 3 ppm (d, $J=7.5$ Hz, 1-ナフチル 4級)

- 134.4 ppm (d, $J=6.7$ Hz, 1-ナフチル4級)
 135.7 ppm (s, Ph-B)
 163.5 ppm (dd, $J=49.4$ Hz, 98.5 Hz, Ph4級-B)

【実施例12】

【0198】

ベンジルジ-tert-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレートの製造

実施例1のジ-tert-ブチルメチルホスフィン6.4g (40ミリモル) をベンジ
 ルジ-tert-ブチルホスフィン9.5g (40ミリモル) に代えた以外、実施例1と
 同様に行った。目的とするベンジルジ-tert-ブチルホスホニウムテトラフェニルボ
 レート18.0gを白色結晶として得た。収率(モル%)は、ベンジルジ-tert-ブ
 チルホスフィン基準で81%であった。

【0199】

これを以下に示す方法で分析し、同定した結果、ベンジルジ-tert-ブチルホスホ
 ニウムテトラフェニルボレートであることを確認した。分析値、および物性値は以下のと
 おりであった。

- (1) 融点149-158°C (分解温度)
- (2) IRスペクトル (KBr) 2359 cm^{-1}
- (3) $^1\text{H-NMR}$ スペクトル (δ in DMSO-d6)
 - 1.38 ppm (d, 18H, $J=15.8$ Hz, H₃C-C-P)
 - 3.99 ppm (brs, 2H, Ph-CH₂-P)
 - 6.76-7.44 ppm (brd, 1H, H-P)
 - 6.79 ppm (t, 4H, $J=7.15$ Hz, Ph-B)
 - 6.92 ppm (t, 8H, $J=7.34$ Hz, Ph-B)
 - 7.18 ppm (brs, 8H, Ph-B)
 - 7.32-7.44 ppm (m, 5H, Ph-CH₂-P)
- (4) $^{13}\text{C-NMR}$ スペクトル (δ in DMSO-d6)
 - 20.4 ppm (d, $J=40.0$ Hz, Ph-CH₂-P)
 - 26.7 ppm (s, H₃C-C-P)
 - 32.9 ppm (d, $J=32.3$ Hz, H₃C-C-P)
 - 121.5 ppm (s, Ph-B)
 - 125.2 ppm (dd, $J=2.5$ Hz, 5.6 Hz, Ph-B)
 - 127.6 ppm (s, Ph-CH₂-P)
 - 129.1 ppm (s, Ph-CH₂-P)
 - 129.7 ppm (d, $J=6.2$ Hz, Ph-CH₂-P)
 - 133.0 ppm (s, Ph4級-CH₂-P)
 - 135.5 ppm (d, $J=1.2$ Hz, Ph-B)
 - 163.3 ppm (dd, $J=49.4$ Hz, 98.5 Hz, Ph4級-B)

【実施例13】

【0200】

ジ-tert-ブチル(4-エテニルベンジル)ホスホニウムテトラフェニルボレート
の製造

充分に窒素置換した100mlの4ツ口フラスコに、攪拌装置、温度計およびジムロー
 トを取り付け、ジ-tert-ブチルホスフィナスクロライド7.2g (40ミリモル)
 、塩化銅(I) 0.040g (0.40ミリモル)およびテトラヒドロフラン7.2mlを
 量り取った。ここへ、あらかじめ4-エテニルベンジルクロライド7.9g (52ミリモ
 ル)と金属マグネシウム1.3g (52ミリモル)からテトラヒドロフラン17g中で調
 製しておいた4-エテニルベンジルマグネシウムクロライド溶液を内温10-20°Cで1
 時間かけて滴下した。その後、20-30°Cで2時間攪拌した。ガスクロマトグラフィー
 にて分析し、ジ-tert-ブチルホスフィナスクロライドの消失を確認した。反応終了
 後、トルエン26mlを添加し、5%硫酸11.8g (6ミリモル)を滴下してマグネシ

ウム塩を溶解して分液し、有機層を水 11.8 ml で洗浄した。

【0201】

十分にアルゴン置換した 100 ml の 4 ツ口フラスコに、攪拌装置、温度計およびジムロートを取り付け、先に得られたジ-tert-ブチル (4-エテニルベンジル) ホスフィンの溶液を量り取り、5 規定塩酸 8.0 ml (40 ミリモル) を加え、25℃で 1 時間攪拌した。有機層をガスクロマトグラフィーにて分析し、ジ-tert-ブチル (4-エテニルベンジル) ホスフィンの消失を確認した。反応終了後、分液し、水層をヘプタン 8.0 ml で洗浄した。この水層には、ジ-tert-ブチル (4-エテニルベンジル) ホスフィン塩酸塩が溶解していると推定される。

【0202】

300 ml の 4 ツ口フラスコに、攪拌装置、温度計およびジムロートを取り付け、ソディウムテトラフェニルボレート 15.1 g (44 ミリモル) および水 60 ml を量り取り、フラスコ内で攪拌してソディウムテトラフェニルボレートを溶解させた。攪拌を継続しながら、その溶液に先に得られたジ-tert-ブチル (4-エテニルベンジル) ホスフィン塩酸塩の水溶液を加え、25℃で 3 時間攪拌した。反応終了後、析出物を濾取した。得られた結晶をトルエン 100 ml に 50℃にて懸濁させ、25℃に冷却後、濾過し、トルエン 100 ml で洗浄した。さらに得られた結晶をメタノール 100 ml に 50℃にて懸濁させ、25℃に冷却後、濾過し、メタノール 100 ml で洗浄した。得られた結晶を乾燥させ、目的とするジ-tert-ブチル (4-エテニルベンジル) ホスホニウムテトラフェニルボレート 17.7 g を白色結晶として得た。収率 (モル%) は、ジ-tert-ブチルホスフィナスクロライド基準で 76% であった。

【0203】

これを以下に示す方法で分析し、同定した結果、ジ-tert-ブチル (4-エテニルベンジル) ホスホニウムテトラフェニルボレートであることを確認した。分析値、および物性値は以下のとおりであった。

- (1) 融点 122-132℃ (分解温度)
- (2) IR スペクトル (KBr) 2359 cm^{-1}
- (3) ^1H -NMR スペクトル (δ in DMSO-d₆)
 1. 40 ppm (d, 18 H, $J=16.1\text{ Hz}$, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{P}$)
 3. 96 ppm (br s, 2 H, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{P}$)
 5. 29 ppm (d, 1 H, 11.0 Hz , $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{P}$)
 5. 86 ppm (d, 1 H, 17.8 Hz , $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{P}$)
 6. 68-7. 53 ppm (br d, 1 H, $\text{H}-\text{P}$)
 6. 70 ppm (d, 1 H, 10.8 Hz , $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{P}$)
 6. 78 ppm (t, 4 H, $J=7.15\text{ Hz}$, $\text{Ph}-\text{B}$)
 6. 92 ppm (t, 8 H, $J=7.24\text{ Hz}$, $\text{Ph}-\text{B}$)
 7. 18 ppm (br s, 8 H, $\text{Ph}-\text{B}$)
 7. 42 ppm (d, 2 H, $J=7.70\text{ Hz}$, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{P}$)
 7. 51 ppm (d, 2 H, $J=7.89\text{ Hz}$, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{P}$)
- (4) ^{13}C -NMR スペクトル (δ in DMSO-d₆)
 20. 3 ppm (d, $J=34.8\text{ Hz}$, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{P}$)
 26. 7 ppm (s, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{P}$)
 32. 8 ppm (d, $J=31.7\text{ Hz}$, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{P}$)
 114. 9 ppm (s, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{P}$)
 121. 5 ppm (s, $\text{Ph}-\text{B}$)
 125. 2 ppm (dd, $J=2.5\text{ Hz}$, 5.0 Hz , $\text{Ph}-\text{B}$)
 126. 7 ppm (s, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{P}$)
 128. 1 ppm (d, $J=6.8\text{ Hz}$, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4$ 4 級- CH_2-P)
 128. 8 ppm (s, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4$ 4 級- CH_2-P)
 129. 9 ppm (s, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{P}$)

135.6 ppm (s, Ph-B)

135.8 ppm (s, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{P}$)

163.4 ppm (dd, $J=49.4\text{ Hz}$, 98.5 Hz , Ph 4級-B)

【実施例 14】

【0204】

ジ-tert-ブチルビニルホスホニウムテトラフェニルボレートの製造

十分に窒素置換した100mlの4ツ口フラスコに、攪拌装置、温度計およびジムロートを取り付け、ジ-tert-ブチルホスフィナスクロライド7.2g(40ミリモル)、塩化銅(I)0.040g(0.40ミリモル)およびテトラヒドロフラン7.2mlを量り取った。ここへ、あらかじめビニルクロライド3.3g(52ミリモル)と金属マグネシウム1.3g(52ミリモル)からテトラヒドロフラン21g中で調製しておいたビニルマグネシウムクロライド溶液を内温10~20℃で1時間かけて滴下した。その後、40~50℃で2時間攪拌した。ガスクロマトグラフィーにて分析し、ジ-tert-ブチルホスフィナスクロライドの消失を確認した。反応終了後、トルエン26mlを添加し、5%硫酸11.8g(6ミリモル)を滴下してマグネシウム塩を溶解して分液し、有機層を水11.8mlで洗浄した。

【0205】

充分にアルゴン置換した100mlの4ツ口フラスコに、攪拌装置、温度計およびジムロートを取り付け、先に得られたジ-tert-ブチルビニルホスフィンの溶液を量り取り、5規定塩酸8.0ml(40ミリモル)を加え、25℃で1時間攪拌した。有機層をガスクロマトグラフィーにて分析し、ジ-tert-ブチルビニルホスフィンの消失を確認した。反応終了後、分液し、水層をヘプタン8.0mlで洗浄した。この水層には、ジ-tert-ブチルビニルホスフィン塩酸塩が溶解していると推定される。

【0206】

300mlの4ツ口フラスコに、攪拌装置、温度計およびジムロートを取り付け、ソディウムテトラフェニルボレート15.1g(44ミリモル)および水60mlを量り取り、フラスコ内で攪拌してソディウムテトラフェニルボレートを溶解させた。攪拌を継続しながら、その溶液に先に得られたジ-tert-ブチルビニルホスフィン塩酸塩の水溶液を加え、25℃で3時間攪拌した。反応終了後、析出物を濾取した。得られた結晶をトルエン100mlに50℃にて懸濁させ、25℃に冷却後、濾過し、トルエン100mlで洗浄した。さらに得られた結晶をメタノール100mlに50℃にて懸濁させ、25℃に冷却後、濾過し、メタノール100mlで洗浄した。得られた結晶を乾燥させ、目的とするジ-tert-ブチルビニルホスホニウムテトラフェニルボレート14.4gを白色結晶として得た。収率(モル%)はジ-tert-ブチルホスフィナスクロライド基準で73%であった。

【0207】

これを以下に示す方法で分析し、同定した結果、ジ-tert-ブチルビニルホスホニウムテトラフェニルボレートであることを確認した。分析値、および物性値は以下のとおりであった。

(1) 融点253-261℃(分解温度)

(2) IRスペクトル(KBr) 2359 cm^{-1}

【実施例 15】

【0208】

アリルジ-tert-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレートの製造

充分に窒素置換した100mlの4ツ口フラスコに、攪拌装置、温度計およびジムロートを取り付け、ジ-tert-ブチルホスフィナスクロライド7.2g(40ミリモル)、塩化銅(I)0.040g(0.40ミリモル)およびテトラヒドロフラン7.2mlを量り取った。ここへ、あらかじめアリルクロライド4.0g(52ミリモル)と金属マグネシウム1.3g(52ミリモル)からテトラヒドロフラン21g中で調製しておいたアリルマグネシウムクロライド溶液を内温10~20℃で1時間かけて滴下した。その後、

20~30℃で1時間攪拌した。ガスクロマトグラフィーにて分析し、ジ-tert-ブチルホスフィナスクロライドの消失を確認した。反応終了後、トルエン26mlを添加し、5%硫酸11.8g(6ミリモル)を滴下してマグネシウム塩を溶解して分液し、有機層を水11.8mlで洗浄した。

【0209】

十分にアルゴン置換した200mlの4ツ口フラスコに、攪拌装置、温度計およびジムロートを取り付け、先に得られたアリルジ-tert-ブチルホスフィンの溶液を量り取り、5%規定塩酸8.0ml(40ミリモル)を加え、25℃で1時間攪拌した。有機層をガスクロマトグラフィーにて分析し、アリルジ-tert-ブチルホスフィンの消失を確認した。反応終了後、分液し、水層をヘプタン8.0mlで洗浄した。この水層には、アリルジ-tert-ブチルホスフィン塩酸塩が溶解していると推定される。

【0210】

300mlの4ツ口フラスコに、攪拌装置、温度計およびジムロートを取り付け、ソディウムテトラフェニルボレート15.1g(44ミリモル)および水60mlを量り取り、フラスコ内で攪拌してソディウムテトラフェニルボレートを溶解させた。攪拌を継続しながら、その溶液に先に得られたアリルジ-tert-ブチルホスフィン塩酸塩の水溶液を加え、25℃で3時間攪拌した。反応終了後、析出物を濾取した。得られた結晶をトルエン100mlに50℃にて懸濁させ、25℃に冷却後、濾過し、トルエン100mlで洗浄した。さらに得られた結晶をメタノール100mlに50℃にて懸濁させ、25℃に冷却後、濾過し、メタノール100mlで洗浄した。得られた結晶を乾燥させ、目的とするアリルジ-tert-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレート15.2gを白色結晶として得た。収率(モル%)はジ-tert-ブチルホスフィナスクロライド基準で75%であった。

これを以下に示す方法で分析し、同定した結果、アリルジ-tert-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレートであることを確認した。分析値、および物性値は以下のとおりであった。

- (1) 融点148-160℃(分解温度)
- (2) IRスペクトル(KBr) 2384 cm⁻¹
- (3) ¹H-NMRスペクトル(δ in DMSO-d₆)
 1. 40 ppm (d, 18H, J=16.1 Hz, H₃C-C-P)
 3. 34 ppm (brs, 2H, H₂C=CH-CH₂-P)
 5. 33 ppm (d, 1H, 9.54 Hz, H₂C=CH-CH₂-P)
 5. 47 ppm (d, 1H, 16.3 Hz, H₂C=CH-CH₂-P)
 5. 84-5. 97 ppm (m, 1H, H₂C=CH-CH₂-P)
 6. 77-7. 36 ppm (brd, 1H, H-P)
 6. 79 ppm (t, 4H, J=7.06 Hz, Ph-B)
 6. 93 ppm (t, 8H, J=7.25 Hz, Ph-B)
 7. 18 ppm (brs, 8H, Ph-B)
- (4) ¹³C-NMRスペクトル(δ in DMSO-d₆)
 18. 7 ppm (d, J=36.7 Hz, H₂C=CH-CH₂-P)
 26. 6 ppm (s, H₃C-C-P)
 32. 6 ppm (d, J=32.3 Hz, H₃C-C-C-P)
 109. 5 ppm (s, H₂C=CH-CH₂-P)
 115. 2 ppm (s, H₂C=CH-CH₂-P)
 121. 5 ppm (s, Ph-B)
 125. 2 ppm (dd, J=2.5 Hz, 5.6 Hz, Ph-B)
 135. 5 ppm (s, Ph-B)
 163. 4 ppm (dd, J=49.7 Hz, 98.8 Hz, Ph4級-B)

【実施例16】

【0211】

トリシクロヘキシルホスホニウムテトラパラートリルボレートの製造

実施例 2 のジ-*t*-e-r-t-ブチルメチルホスフィン 6.4 g (40 ミリモル) をトリシクロヘキシルホスフィン 11.2 g (40 ミリモル) に代えた以外、同様に行った。目的とするトリシクロヘキシルホスホニウムテトラパラートリルボレート 22.3 g を白色結晶として得た。収率 (モル%) はトリシクロヘキシルホスフィン基準で 85 % であった。

【0212】

これを以下に示す方法で分析し、同定した結果、トリシクロヘキシルホスホニウムテトラパラートリルボレートであることを確認した。分析値、および物性値は以下のとおりであった。

- (1) 融点 129-131°C
- (2) IR スペクトル (KBr) 2376 cm⁻¹
- (3) ¹H-NMR スペクトル (δ in DMSO-d₆)
 1. 18-1.89 ppm (m, 30 H, シクロヘキシル 2 級)
 2. 15 ppm (s, 12 H, H₃C-C₆H₄-B)
 - 2.51-2.57 ppm (m, 3 H, シクロヘキシル 3 級)
 - 5.77 ppm (brd, 1 H, J=470.4 Hz, H-P)
 - 6.71 ppm (t, 8 H, J=7.70 Hz, H₃C-C₆H₄-B)
 - 7.03 ppm (brs, 8 H, H₃C-C₆H₄-B)
- (4) ¹³C-NMR スペクトル (δ in DMSO-d₆)
 - 20.8 ppm (s, H₃C-C₆H₄-B)
 - 24.6 ppm (s, シクロヘキシル 2 級)
 - 25.6 ppm (d, J=13.1 Hz, シクロヘキシル 2 級)
 - 26.8 ppm (d, J=31.1 Hz, シクロヘキシル 3 級)
 - 27.0 ppm (s, シクロヘキシル 2 級)
 - 125.9 ppm (dd, J=3.1 Hz, 5.6 Hz, H₃C-C₆H₄-B)
 - 129.0 ppm (s, H₃C-C₆H₄ 4 級-B)
 - 135.5 ppm (d, J=1.2 Hz, H₃C-C₆H₄-B)
 - 160.2 ppm (dd, J=49.4 Hz, 99.1 Hz, H₃C-C₆H₄ 4 級-B)

B)

【実施例 17】

【0213】

トリイソプロピルホスホニウムテトラフェニルボレートの製造

実施例 1 のジ-*t*-e-r-t-ブチルメチルホスフィン 6.4 g (40 ミリモル) をトリイソプロピルホスフィン 6.4 g (40 ミリモル) に代えた以外、同様に行った。目的とするトリイソプロピルホスホニウムテトラフェニルボレート 16.9 g を白色結晶として得た。収率 (モル%) はトリイソプロピルホスフィン基準で 88 % であった。

【0214】

これを以下に示す方法で分析し、同定した結果、トリイソプロピルホスホニウムテトラフェニルボレートであることを確認した。分析値、および物性値は以下のとおりであった。

- (1) 融点 194-214°C (分解温度)
- (2) IR スペクトル (KBr) 2390 cm⁻¹
- (3) ¹H-NMR スペクトル (δ in DMSO-d₆)
 1. 31 ppm (dt, 18 H, J=17.4 Hz, 7.33 Hz, (H₃C)₂-C H-P)
 2. 82 ppm (dhep, 3 H, J=12.3 Hz, 7.24 Hz, (H₃C)₂-C H-P)
 - 5.93 ppm (brd, 1 H, J=482.3 Hz, H-P)
 - 6.79 ppm (t, 4 H, J=7.15 Hz, Ph-B)

6. 93 ppm (t, 8H, $J=7.34$ Hz, Ph-B)
 7. 19 ppm (brs, 8H, Ph-B)
 (4) ^{13}C -NMRスペクトル (δ in DMSO-d₆)
 17. 2 ppm (d, $J=2.5$ Hz, (H₃C)₂-HC-P)
 18. 1 ppm (d, $J=39.8$ Hz, (H₃C)₂-HC-P)
 121. 4 ppm (s, Ph-B)
 125. 2 ppm (dd, $J=2.3$ Hz, 5. 2 Hz, Ph-B)
 135. 5 ppm (d, $J=1.2$ Hz, Ph-B)
 163. 3 ppm (dd, $J=49.1$ Hz, 98. 8 Hz, Ph4級-B)

実施例1~17の結果から新規なホスホニウムボレート化合物を安全に、簡便な反応操作により、かつ高い収率で製造することができることが確認された。

【実施例18】

【0215】

n-ヘプチルプロマイドとフェニルボロニックアシッドから1-フェニルヘプタンの合成

(ジ-tert-ブチルメチルホスホニウムテトラフェニルボレートの取り扱いを空気中で行った場合)

50mlの4ツ口フラスコに、攪拌装置、温度計およびジムロートを取り付け、n-ヘプチルプロマイド0. 896 g (5ミリモル)、フェニルボロニックアシッド0. 914 g (7. 5ミリモル)、パラジウム(II) アセテート0. 056 g (0. 25ミリモル)、ポタジウム-tert-ブトキシド1. 683 g (15ミリモル) およびtert-アミルアルコール25mlを量り取り、攪拌した。さらに、実施例1で得られたジ-tert-ブチルメチルホスホニウムテトラフェニルボレート0. 240 g (0. 5ミリモル)を空気中で計量し、添加した。フラスコ内をアルゴン置換し、25℃で24時間攪拌した。反応液に飽和食塩水20mlを添加し、分液した。有機層をカラムクロマトグラフィーにより精製し、1-フェニルヘプタンを0. 785 g、収率(モル%、n-ヘプチルプロマイド基準) 89%で得た。生成物の確認はマススペクトルにて行った。

【0216】

マススペクトル (EI法) M/Z 176 (M^+)

【実施例19】

【0217】

n-ヘプチルプロマイドとパラートリルボロニックアシッドから4-n-ヘプチルトルエンの合成

(ジ-tert-ブチルメチルホスホニウムテトラフェニルボレートの取り扱いを空気中で行った場合)

実施例18のフェニルボロニックアシッド0. 914 g (7. 5ミリモル)をパラートリルボロニックアシッド1. 020 g (7. 5ミリモル)に代えた以外、実施例18と同様に行った。有機層をカラムクロマトグラフィーにより精製し、4-n-ヘプチルトルエンを0. 723 g、収率(モル%、n-ヘプチルプロマイド基準) 76%で得た。生成物の確認はマススペクトルにて行った。

【0218】

マススペクトル (EI法) M/Z 190 (M^+)

【実施例20】

【0219】

n-ヘプチルプロマイドとフェニルボロニックアシッドから1-フェニルヘプタンの合成

(ジ-tert-ブチルメチルホスホニウムテトラ-パラートリルボレートの取り扱いを空気中で行った場合)

実施例18のジ-tert-ブチルメチルホスホニウムテトラフェニルボレート0. 240 g (0. 5ミリモル)を、実施例2で得られたジ-tert-ブチルメチルホスホニ

ウムテトラパラートリルボレート 0.268 g (0.5ミリモル) に代えた以外、実施例 18 と同様に行った。1-フェニルヘプタンを 0.732 g、収率 (モル%、*n*-ヘプチルプロマイド基準) 83% で得た。生成物の確認はマススペクトルにて行った。

【0220】

マススペクトル (EI 法) M/Z 176 (M^+)

【実施例 21】

【0221】

2-クロロピリジンとオルトートリルボロニックアシッドから 2-オルトートリルピリジンの合成

(トリ-tert-ブチルホスホニウムテトラパラートリルボレートの取り扱いを空气中で行った場合)

50 ml の 4 ツ口フラスコに、攪拌装置、温度計およびジムロートを取り付け、2-クロロピリジン 0.568 g (5ミリモル)、オルトートリルボロニックアシッド 0.748 g (5.5ミリモル)、パラジウム (II) アセテート 0.011 g (0.05ミリモル)、ポタジウムフルオライド 0.959 g (17ミリモル) およびテトラヒドロフラン 10 ml を量り取り、攪拌した。さらに、実施例 3 で得られたトリ-tert-ブチルホスホニウムテトラパラートリルボレート 0.029 g (0.05ミリモル) を空气中で計量し、添加した。アルゴン置換し、25℃で24時間攪拌した。反応液に10%苛性ソーダ水 10 ml を添加し、分液した。有機層をカラムクロマトグラフィーにより精製し、2-オルトートリルピリジンを 0.677 g、収率 80% (モル%、2-クロロピリジン基準) で得た。生成物の確認はマススペクトルにて行った。

【0222】

マススペクトル (EI 法) M/Z 169 (M^+)

【比較例 1】

n-ヘプチルプロマイドとフェニルボロニックアシッドから 1-フェニルヘプタンの合成

(ジ-tert-ブチルメチルホスフィンの取り扱いをアルゴン中で行った場合)

実施例 18 のジ-tert-ブチルメチルホスホニウムテトラフェニルボレート 0.240 g (0.5ミリモル) をジ-tert-ブチルメチルホスフィン 0.080 g (0.5ミリモル) に代え、取り扱いを厳重にアルゴン置換したグローブボックスで行った以外、実施例 18 と同様に行った。1-フェニルヘプタンを 0.749 g、収率 (モル%、*n*-ヘプチルプロマイド基準) 85% で得た。生成物の確認はマススペクトルにて行った。

【0223】

マススペクトル (EI 法) M/Z 176 (M^+)

【比較例 2】

n-ヘプチルプロマイドとフェニルボロニックアシッドから 1-フェニルヘプタンの合成

(ジ-tert-ブチルメチルホスフィンの取り扱いを空气中で行った場合)

実施例 18 のジ-tert-ブチルメチルホスホニウムテトラフェニルボレート 0.240 g (0.5ミリモル) をジ-tert-ブチルメチルホスフィン 0.080 g (0.5ミリモル) に代えた以外、実施例 18 と同様に行った。空气中でジ-tert-ブチルメチルホスフィンを取り扱う間に白煙が上がった。1-フェニルヘプタンはほとんど生成しなかった。

【0224】

【比較例 3】

2-クロロピリジンとオルトートリルボロニックアシッドから 2-オルトートリルピリジンの合成

(トリ-tert-ブチルホスフィンの取り扱いをアルゴン中で行った場合)

実施例 21 のトリ-tert-ブチルホスホニウムテトラパラートリルボレート 0.026 g (0.05ミリモル) をトリ-tert-ブチルホスフィン 0.010 g (0.

0.5ミリモル)に代え、取り扱いを厳重にアルゴン置換したグローブボックスで行った以外、実施例21と同様に行った。2-オルトトリルピリジンを0.694g、収率(モル%、2-クロロピリジン基準)82%で得た。生成物の確認はマススペクトルにて行った。

【0225】

マススペクトル(EI法) M/Z 169 (M^+)

[比較例4]

2-クロロピリジンとオルトトリルボロニックアシッドから2-オルトトリルピリジンの合成

(トリ-tert-ブチルホスフィンの取り扱いを空気中で行った場合)

実施例21のトリ-tert-ブチルホスホニウムテトラパラトリルボレート0.026g(0.05ミリモル)をトリ-tert-ブチルホスフィン0.010g(0.05ミリモル)に代えた以外、実施例21と同様に行った。空気中でトリ-tert-ブチルホスフィンを取り扱う間に白煙が上がった。2-オルトトリルピリジンはほとんど生成しなかった。

【0226】

比較例1~4の結果からアルキル基を有するホスフィン是不活性ガス中で取り扱えば遷移金属、その塩、その酸化物またはその錯体とともに使用できるが、空気中では直ちに酸化され遷移金属、その塩、その酸化物またはその錯体とともに使用できないことが確認された。一方、実施例18~21の結果から明らかなように本発明の化合物であるアルキル基を有するホスホニウムボレート化合物は空気中で取り扱っても遷移金属、その塩、その酸化物またはその錯体とともに使用できることが確認された。

【0227】

[発明の効果]

本発明により、新規なホスホニウムボレート化合物が提供される。これらの新規なホスホニウムボレート化合物はアルキル基を有するホスフィン塩酸塩あるいはアルキル基を有するホスフィン硫酸塩と、テトラアリールボレート化合物を反応させることで安全に、簡便な反応操作により、かつ高い収率で製造することができる。これらの新規なホスホニウムボレート化合物は、ホスフィン化合物を配位子とする遷移金属錯体が触媒効果を発揮する炭素-炭素結合形成反応、炭素-窒素結合形成反応および炭素-酸素結合形成反応において、ホスフィン化合物を配位子とする遷移金属錯体を使用する代わりに、遷移金属、その塩、その酸化物またはその錯体とともに使用することができる。

【書類名】要約書

【要約】

【解決手段】

本発明に係る新規なホスホニウムボレート化合物は、
一般式 (I) ;



[式中、 R^1 は炭素数3～20の第2級アルキル基、炭素数4～20の第3級アルキル基または炭素数3～20のシクロアルキル基のいずれかを示し、

R^2 は水素原子、炭素数1～20の第1級アルキル基、炭素数3～20の第2級アルキル基、炭素数4～20の第3級アルキル基、炭素数3～20のシクロアルキル基、炭素数7～20のアラルキル基、または炭素数3～20のアリル基のいずれかを示し、

R^3 は水素原子、炭素数1～20の第1級アルキル基、炭素数3～20の第2級アルキル基、炭素数4～20の第3級アルキル基、炭素数3～20のシクロアルキル基、炭素数6～30のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基、炭素数2～20のアルケニル基、炭素数2～20のアルキニル基または炭素数3～20のアリル基のいずれかを示し、

R^1 、 R^2 および R^3 は、それぞれ同一でも異なってもよく、 Ar は炭素数6～20のアリール基を示す。ただし R^1 、 R^2 および R^3 がすべて同時にtert-ブチル基、かつ Ar がフェニル基であることはなく、 R^1 、 R^2 および R^3 がすべて同時にシクロヘキシル基、かつ Ar がフェニル基であることはない。]で表される。

【効果】

本発明により、新規なホスホニウムボレート化合物が提供される。これらの新規なホスホニウムボレート化合物はアルキル基を有するホスフィン塩酸塩あるいはアルキル基を有するホスフィン硫酸塩と、テトラアリールボレート化合物を反応させることで安全に、簡便な反応操作により、かつ高い収率で製造することができる。これらの新規なホスホニウムボレート化合物は、ホスフィン化合物を配位子とする遷移金属錯体が触媒効果を発揮する炭素-炭素結合形成反応、炭素-窒素結合形成反応および炭素-酸素結合形成反応において、ホスフィン化合物を配位子とする遷移金属錯体を使用する代わりに、遷移金属、その塩、その酸化物またはその錯体とともに使用することができる。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 3 9 9 6 5 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 2 4 2 0 0 2]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 6 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都中央区日本橋本石町 4 丁目 4 番 2 0 号

氏 名

北興化学工業株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.